



Paulo Guilherme Saturnino Santos

Engenheiro Químico

Montagem e Caracterização de uma Pilha de Combustível de Borohidreto / Peróxido de Hidrogénio

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energia e Bioenergia

Orientador: Rui Filipe dos Reis Marmont Lobo, Professor Associado com
Agregação, UNL/FCT.

Co-orientador: Diogo Miguel Franco dos Santos, Investigador Doutoramento, UTL/IST

Júri:

Presidente:	Prof. Doutora Benilde Mendes (FCT/UNL)
Arguente:	Prof. Doutor César Augusto Correia de Sequeira (IST/UTL)
Vogais:	Prof. Doutora Ana Luisa Fernando (FCT/UNL)
	Prof. Doutor Rui Filipe R. Marmont Lobo (FCT/UNL)
	Doutor Diogo Miguel Franco dos Santos (IST/UTL)



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro, 2011

FICHA TÉCNICA

Título: Montagem e Caracterização de uma Pilha de Combustível de Borohidreto / Peróxido de Hidrogénio.

Autor: Paulo Guilherme Saturnino Santos

Objetivo do presente trabalho: Dissertação apresentada à Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e Tecnologia, para a obtenção do Grau de Mestre em Energia e Bioenergia.

Âmbito do estudo: Estudo e análise da influência dos principais parâmetros numa Pilha de combustível de Borohidreto / Peróxido de Hidrogénio, e comparação do efeito do eletrodo eletrodepositado com filme de Azul da Prússia e eletrodo de Platina, para a redução do Peróxido de Hidrogénio.

Orientador: Professor Doutor Rui Filipe dos Reis Marmont Lobo, UNL/FCT

Co-orientador: Doutor Diogo Miguel Franco dos Santos, Investigador do Instituto Superior Técnico.

Contato do autor: paulo.saturnino@hotmail.com

Local: Lisboa

Data: Setembro, 2011

“A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor”.

Aos meus pais, Conceição e José

Ao meu irmão, Diego

À minha madrinha, Júlia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Doutor Rui Lobo, Professor Associado com Agregação da UNL/FCT, pelo desafio encarado em me orientar, pelo tempo disponibilizado sempre com bom humor nas conversas de orientações;

Ao Doutor Diogo Santos, Investigador do Grupo de Eletroquímica dos Materiais da UTL/IST, pela paciência, tempo e atenção dispensados para me enquadrar no tema deste trabalho, servindo como fonte de motivação e dedicação aos resultados obtidos;

Ao Professor Doutor César Sequeira, Professor Associado da UTL/IST, por disponibilizar o laboratório do grupo de Eletroquímica no Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior Técnico para a realização dos ensaios;

À Professora Doutora Benilde Mendes, Coordenadora do Departamento de Ciências e Tecnologia da Biomassa e Coordenadora do Mestrado em Energia e Bioenergia, por deixar tornar possível a minha entrada e realização completa no mestrado;

Ao Corpo Docente do MEBE, que proporcionaram aulas, debates e explicações concretas e concisas para aprendizagem e conhecimento em energia e bioenergia;

Aos caros colegas do curso, que por vezes fizeram dos dias em aula momentos descontraídos e alegres;

Aos meus amigos, “mebianos” e “não-mebianos”, que de certa forma me acolheram em Portugal, tornando meu período residencial no país mais agradável.

RESUMO

O primeiro conceito de pilhas de combustível foi desenvolvido no século XIX, mas só em meados do século XX é que se começou a usá-las para o seu fim desejado, geração de energia elétrica. Desde então, o desenvolvimento das pilhas tem evoluído de forma a tentar diminuir o seu custo de produção através de novos materiais em seu fabrico, bem como o uso de novos combustíveis. O H_2 é o mais conhecido, porém existem outros combustíveis que atraíram os investigadores, como o metanol e o etanol, sendo este último produzido a partir de fontes renováveis, ganhando mais projeção. Em virtude dos problemas relacionados com o uso do metanol e do etanol em pilhas de combustível, nesta última década um novo combustível vem ganhando destaque para aplicações em sistemas de uso portátil. O borohidreto de sódio ($NaBH_4$) apresenta algumas vantagens, pois não liberta gases poluentes na atmosfera, além de ser facilmente manuseado, em estado líquido e sólido, e não é explosivo como o H_2 . As pilhas de combustível de borohidreto (DBFC) típicas apresentam uma força eletromotriz de 1,64 V, mas este valor pode atingir 3,02 V quando se utiliza H_2O_2 como oxidante, superior ao de pilhas de combustível de metanol (DMFC) com 1,21 V e pilhas de combustível de eletrólito polimérico (PEFC) com 1,23 V. Este trabalho tem o intuito de fazer uma avaliação dos principais parâmetros do desempenho de uma pilha de combustível de borohidreto/peróxido de hidrogénio. Os parâmetros analisados foram as concentrações da solução anódica ($NaBH_4 + NaOH$), concentrações da solução catódica ($H_2O_2 + HCl$), temperatura, e o uso do Azul da Prússia (PB) como catalisador da redução do H_2O_2 . A pilha foi montada na primeira fase dos ensaios com ânodo e cátodo de Pt. E, na segunda fase, com ânodo de Pt e cátodo de Pt com filme de PB eletrodepositado. Os resultados obtidos foram animadores e o efeito de cada parâmetro foi analisado de forma a compará-los com a de outros autores. Os aumentos das concentrações do combustível e do oxidante refletem-se num aumento da potência específica da pilha, bem como o aumento da temperatura. Os resultados obtidos nos ensaios com PB foram melhores que os obtidos apenas com Pt. Conclui-se que a pilha apresentou melhores resultados com a seguinte caracterização: 1M $NaBH_4$ / 4M $NaOH$ / 5M H_2O_2 / 1,5M HCl e no ensaio a 25°C atingiu uma potência específica de 98 mW cm⁻².

Palavras-chaves: pilhas de combustível, borohidreto, hidrogénio, DBFC, conversão de energia.

ABSTRACT

The first fuel cell concept was developed in the 19th century, but it was only in the mid-20th century that people began to use them for their intended purpose of generating electricity. Since then, the development of batteries has evolved to try to lower the cost of production using new materials in their manufacture and use of new fuels. The H_2 is the best known, but there are other fuels that have gained the views of researchers such as methanol and ethanol, the latter being produced from renewable sources, achieving more visibility. Because of problems associated with the use of methanol and ethanol in fuel cells, in the last decade a new fuel has been gaining opportunity for applications in portable systems. The $NaBH_4$ has some advantages because it does not release greenhouse gases into the atmosphere, and can be easily handled, as a liquid or a solid, and is not explosive as the H_2 . The typical DBFCs have an electromotive force of 1.64 V, but this value can reach 3.02 V when using H_2O_2 as oxidant, higher than that of DMFC-type batteries (1.21 V) and PEFC (1.23 V). This work is intended to make an assessment of the main parameters for the performance of a borohydride / hydrogen peroxide fuel cell. The parameters studied were the concentrations of anodic solution ($NaOH + NaBH_4$), concentrations of cathodic solution ($H_2O_2 + HCl$), temperature, and the use of Prussian Blue (PB) as a catalyst for reduction of H_2O_2 . The battery was assembled in the first part of the experiments with Pt anode and cathode and in the second half, with Pt anode and cathode with PB film electrodeposited on Pt. The results were encouraging and the effect of each parameter was analyzed in order to compare them with those of other authors. The increase in the concentrations of fuel and oxidant are reflected in an increase in cell power density and increasing temperature. The test results obtained with PB were better than those obtained with Pt only. We conclude that the battery displayed better results with the following characterization: 1M $NaBH_4$ / 4M $NaOH$ / H_2O_2 5M / 1.5 M HCl , reaching a power density of 98 mW cm^{-2} at 25°C .

Keywords: fuel cell, borohydride, hydrogen, DBFC, energy conversion.

ÍNDICE DE MATÉRIAS

RESUMO	VII
ABSTRACT	IX
ÍNDICE DE MATÉRIAS	XI
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XV
ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	XVII
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – Aspectos gerais de uma Pilha de Combustível.....	3
1.2 – Componentes	5
1.3 – Tipos de Pilhas de Combustível	6
<i>1.3.1 – Pilhas de Combustível de Eletrólito Polimérico (PEFC)</i>	<i>10</i>
<i>1.3.2 – Pilhas de Combustível Alcalinas (AFC)</i>	<i>10</i>
<i>1.3.3 – Pilhas de Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC)</i>	<i>11</i>
<i>1.3.4 – Pilhas de Combustível de Carbonato Fundido (MCFC)</i>	<i>12</i>
<i>1.3.5 – Pilhas de Combustível de Óxido Sólido (SOFC).....</i>	<i>13</i>
<i>1.3.6 – Pilhas de combustível Biológicas</i>	<i>13</i>
<i>1.3.7 – Pilhas de Metal/Ar: semi-pilha de combustível.....</i>	<i>14</i>
1.4 – Aspectos comparativos	14
1.5 – Principais vantagens e aplicações.....	15
2. PILHA DE COMBUSTÍVEL DE BOROHIDRETO.....	17
2.1 – Ânodo.....	17
2.2 – Cátodo.....	22
2.3 – Azul da Prússia.....	26
3. INFLUÊNCIAS NO DESEMPENHO DA PILHA DE COMBUSTÍVEL.....	29
3.1 – Energia Livre de Gibbs e o Potencial de Nernst	29
3.2 – Eficiência das Pilhas	32
3.3 – Parâmetros de Operação	38
<i>3.3.1 – Temperatura e Pressão</i>	<i>38</i>
<i>3.3.2 – Reagentes</i>	<i>39</i>
<i>3.3.3 – Densidade de Corrente</i>	<i>39</i>
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 – Montagem da Pilha	43
<i>4.1.1 – Solução Anódica</i>	<i>43</i>

4.1.2 – Solução Catódica.....	43
4.1.3 – Membrana	43
4.1.4 – Elétrodos	44
4.1.5 – Sistema pilha-potencióstato-computador.....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1 – 1ª Parte: DBFC com cátodo de platina	51
5.1.1 – Efeito da concentração do combustível – Borohidreto de Sódio + Hidróxido de Sódio ...	51
5.1.2 – Efeito da concentração do oxidante – Peróxido de Hidrogénio + Ácido Clorídrico	56
5.1.3 – Efeito da Temperatura de operação da pilha.....	59
5.2 – 2ª Parte: DBFC com cátodo de Azul da Prússia	61
5.2.1 – Efeito da concentração do Peróxido de Hidrogénio	61
5.2.2 – Efeito da concentração do Ácido Clorídrico	62
5.2.3 – Efeito da Temperatura de operação na pilha.....	63
5.3 – Platina vs. Azul da Prússia	65
6. CONCLUSÃO.....	66
6.1 – Sugestões para trabalhos futuros	68
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Esquema de uma pilha de combustível simples de H_2/O_2	4
Figura 1.2 – Esquema para as principais aplicações e vantagens dos diferentes tipos de pilhas de combustível.....	16
Figura 2.1 – Esquema de uma pilha de combustível do tipo DBFC	26
Figura 2.2 – Fórmula estrutural do Azul da Prússia.....	27
Figura 3.1 – Efeito da polarização na tensão real de uma pilha de combustível de H_2/O_2	35
Figura 3.2 – Exemplificação das relações entre a densidade de corrente com a tensão da pilha e densidade de energia. As setas indicam para que eixos devem ser feitas as leituras de cada curva. .	40
Figura 4.1 – Pilha usada para as experiências.	42
Figura 4.2 – Membrana Nafion N117.....	44
Figura 4.3 – Eléctrodo cátodo (a); eléctrodo de referência (b); e eléctrodo ânodo (c).....	45
Figura 4.4 – (a) Processo de eletrodeposição do filme PB; (b) Cátodo revestido com PB e eléctrodo auxiliar.....	46
Figura 4.5 – Micrografias SEM do eléctrodo de Pt com ampliações de a) x3000 e b) x20000; e do eléctrodo de PB/Pt com c) x3000 e d) x20000.	47
Figura 4.6 – (a) DBFC em operação; (b) Sistema operacional com o potencióstato e computador.	48
Figura 4.7 – Sistema com banho termostatzado para controlo da temperatura na pilha.	48
Figura 5.1 – Efeito da concentração do $NaBH_4$ na densidade de corrente e na potência específica da DBFC, a 25°C. Ensaio realizado em 1 M NaOH; 2,5 M H_2O_2 ; 0,7 M HCl.....	53
Figura 5.2 – Efeito da concentração do NaOH na densidade de corrente e na potência específica da DBFC, a 25°C. Ensaio realizado em 1 M $NaBH_4$; 2,5 M H_2O_2 ; 0,7 M HCl.....	55
Figura 5.3 – Efeito da concentração do H_2O_2 na densidade de corrente e na potência específica da DBFC, a 25 °C. Ensaio realizado em 1 M $NaBH_4$; 4 M NaOH; 1,5 M HCl.....	57
Figura 5.4 – Efeito da concentração do HCl na densidade de corrente e na potência específica da DBFC, a 25°C. Ensaio realizado em 1 M $NaBH_4$; 4 M NaOH; 2,5 M H_2O_2	58
Figura 5.5 – Efeito da temperatura de operação na densidade de corrente e na potência específica da DBFC. Ensaio realizado em 1 M $NaBH_4$; 4 M NaOH; 5 M H_2O_2 ; 1,5 M HCl	60
Figura 5.6 – Efeito da concentração do H_2O_2 na densidade de corrente e potência específica da DBFC, usando eléctrodo cátodo revestido com filme de Azul da Prússia, a 25°C. Ensaio realizado em 1 M $NaBH_4$; 4 M NaOH; 1,5 M HCl.	61
Figura 5.7 – Efeito da concentração do HCl na densidade de corrente e na potência específica da DBFC, usando eléctrodo cátodo revestido com filme de Azul da Prússia, a 25°C. Ensaio realizado em 1 M $NaBH_4$; 4 M NaOH; 2,5 M H_2O_2	63
Figura 5.8 – Efeito da temperatura de operação na densidade de corrente e potência específica da DBFC, usando o eléctrodo cátodo revestido com filme de Azul da Prússia. Ensaio realizado em 1 M $NaBH_4$; 4 M NaOH; 5 M H_2O_2 ; 1,5 M HCl.....	64

Figura 5.9 – Comparação entre o desempenho da pilha com o eléctrodo de platina e com o filme de PB a 45°C. Ensaios realizados em **1 M NaBH₄; 4 M NaOH; 5 M H₂O₂; 1,5 M HCl.....65**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 – Quadro comparativo entre os tipos de pilhas de combustível mais conhecidos.	9
Tabela 3.1 – Tensões ideais para vários tipos de pilhas e suas temperaturas	31
Tabela 5.1 - Efeito da concentração do NaBH_4 no desempenho da pilha $\text{Pt} \mid \text{NaBH}_4, \text{NaOH} \parallel \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}_2 \mid \text{Pt}$ a 25 °C.	53
Tabela 5.2 - Efeito da concentração de NaOH no desempenho da pilha $\text{Pt} \mid \text{NaBH}_4, \text{NaOH} \parallel \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}_2 \mid \text{Pt}$ a 25 °C.	55
Tabela 5.3 - Efeito da concentração do H_2O_2 no desempenho da pilha $\text{Pt} \mid \text{NaBH}_4, \text{NaOH} \parallel \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}_2 \mid \text{Pt}$ a 25 °C.	57
Tabela 5.4 - Efeito da concentração do HCl no desempenho da pilha $\text{Pt} \mid \text{NaBH}_4, \text{NaOH} \parallel \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}_2 \mid \text{Pt}$ a 25 °C.	59
Tabela 5.5 – Efeito da temperatura no desempenho da pilha $\text{Pt} \mid \text{NaBH}_4, \text{NaOH} \parallel \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}_2 \mid \text{Pt}$	60
Tabela 5.6 – Efeito da concentração de H_2O_2 no desempenho da pilha $\text{Pt} \mid \text{NaBH}_4, \text{NaOH} \parallel \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}_2 \mid \text{PB}$ a 25 °C.	62
Tabela 5.7 – Efeito da concentração de HCl no desempenho da pilha $\text{Pt} \mid \text{NaBH}_4, \text{NaOH} \parallel \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}_2 \mid \text{PB}$ a 25 °C.	63
Tabela 5.8 - Efeito da Temperatura no desempenho da pilha $\text{Pt} \mid \text{NaBH}_4, \text{NaOH} \parallel \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}_2 \mid \text{PB}$.	

ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

\$	Cifra do dólar americano
% w/v	Percentagem em massa de soluto por volume de solução
(NH ₂) ₂ CS	Fórmula molecular da tiouréia
e ⁻	Elétron
H ⁻	Ião hidreto
H ⁺	Ião hidrogénio
Na ⁺	Ião sódio
OH ⁻	Ião hidroxilo
BH ₄ ⁻	Ião borohidreto
BO ₂ ⁻	Ião metaborato
FeCl ₃ · 6H ₂ O	Cloreto de ferro (III) hexahidratado
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Ferricianeto de potássio
V _{pilha}	Potencial da pilha
η _{ativ}	Perdas por ativação
η _{conc}	Perdas por transporte de massa
η _{ideal}	Eficiência de uma pilha
η _{ohm}	Perdas óhmicas
∂E	Diferencial parcial do potencial
∂T	Diferencial parcial da temperatura
ΔG _r ⁰	Energia livre de Gibbs padrão
ΔS	Variação de entropia
Å	Angström
AB ₂	Liga metálica. A (metal de transição do grupo IV) e B (metal de transição)
AB ₅	Liga metálica. A (metal de terras raras) e B (metal de transição)
AFC	Pilha de combustível alcalina
a _i	Atividade iónica da espécie <i>i</i>

CH ₄	Metano
cm ²	Centímetro quadrado
CO	Monóxido de carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
CoPc	Ftalocianina de cobalto
Co-PPY-C	Polipirrol de cobalto
CoTMPP	Tetrametóxfenilporfirina de cobalto
Co-ZrO ₂	Cobalto dopado com óxido de zircónio
DAFC	Pilha de combustível de álcool
DBFC	Pilha de combustível de borohidreto
DCFC	Pilha de combustível de carbono
DEFC	Pilha de combustível de etanol
DMFC	Pilha de combustível de metanol
DVD	Disco versátil digital
E	Potencial do eléctrodo
E ₀	Força eletromotriz ou tensão teórica da pilha
E ⁰	Potencial de redução padrão
E ^{o'}	Potencial formal
F	Constante de Faraday
Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	Ferrocianeto de ferro (III)
FeTMPP	Tetrametóxfenilporfirina de ferro
H ₂	Hidrogénio
H ₂ O	Molécula da água
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogénio
HCl	Ácido clorídrico
<i>i</i>	Densidade de corrente
<i>J mol⁻¹ K⁻¹</i>	Joule por mol por Kelvin
K	Temperatura em Kelvin

K_2CO_3	Carbonato de potássio
$kJ\ mol^{-1}$	Quilojoule por mol
KOH	Hidróxido de potássio
kW	Quilowatts
$kW\ L^{-1}$	Quilowatts por litro
$LiAlO_2$	Aluminato de lítio
M	Concentração Molar
$mA\ cm^{-2}$	Miliampere por centímetro quadrado
MCFC	Pilha de combustível de carbonato fundido
MnO_2	Dióxido de manganês
$mol\ dm^{-3}$	Mol por decímetro cúbico
MTBF	Tempo médio entre falhas
$mW\ cm^{-2}$	Miliwatts por centímetro quadrado
n	Número de eletrões
$NaBH_4$	Borohidreto de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NASA	Agência Nacional Espacial e de Aeronáutica
$Ni-ZrO_2$	Níquel dopado com óxido de zircónio
O_2	Oxigénio
OPEP	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PAFC	Pilha de combustível de ácido fosfórico
PB	Azul da Prússia
$PbSO_4$	Sulfato de chumbo
PCI	Poder Calorífico Inferior
PEFC	Pilha de combustível de eletrólito polimérico
pH	Atividade hidrogeniónica
PMMA	Polimetil-metacrilato
R	Constante universal dos gases

R	Resistência da pilha
RAE	Resistência da área específica
SCE	Eléctrodo saturado de calomelano
SHE	Eléctrodo de hidrogénio padrão
SiC	Carboneto de silício
SOFC	Pilha de combustível de eletrólito sólido
T	Temperatura em Celsius
TU	Tiouréia
V	<i>Volts</i>
W kg ⁻¹	Watts por quilo
W _{el}	Trabalho eléctrico máximo
Wh kg ⁻¹	Watt-hora por quilo
wt%	Percentagem mássica
Y ₂ O ₃	Óxido de ítrio
ZnO	Óxido de zinco
ZrO ₂	Óxido de zircónio
α	Coefficiente de transferência de carga
ΔG	Energia livre de Gibbs
ΔH	Variação de entalpia
$\mu A\ cm^{-2}$	Microampere por centímetro quadrado

1. INTRODUÇÃO

No início da década de 1970 deu-se a crise do petróleo, e o suplemento de energia e combustíveis no mundo foi afetado. Tal crise de energia, que elevou o preço do barril de petróleo, pressionado pela OPEP, teve como consequência diminuir o crescimento dos países. Com isso, países desenvolvidos e alguns em desenvolvimento começaram, de forma tardia, a corrida por fontes de energia alternativas ao “ouro negro”. Inúmeras soluções têm sido estudadas e desenvolvidas para amenizar a dependência ao petróleo. Embora a corrida por novas fontes de energia tenha começado bem antes da crise de 1973, como por exemplo, painéis fotovoltaicos e até mesmo pilhas de combustível, foi nesta década que a pesquisa se massificou e a busca seria o melhoramento do desempenho dos dispositivos e por materiais com menor custo, que poderiam ser utilizados na montagem destes equipamentos sem comprometer a eficiência em geração de energia.

Foi apenas com os programas espaciais americanos que começou o uso mais visível de pilhas de combustível, embora a primeira pilha de combustível tenha sido desenvolvida no século XIX por Sir William Grove, onde o esboço foi publicado em 1843. Na década de 1960 passaram a ser usadas pela NASA para produzir eletricidade e água potável (hidrogénio e oxigénio fornecidos de tanques da aeronave), processo extremamente caro, porque as pilhas exigem hidrogénio e oxigénio puros [1].

O mesmo ocorreu com os painéis fotovoltaicos. Inicialmente a NASA não estava muito convencida das vantagens da utilização de painéis solares, mas aceitou com alguma relutância dotar o Vanguard I de um pequeno painel com seis pilhas solares com uma área de apenas 1 dm², para alimentar um transmissor *back-up* de outro alimentado por uma pilha de mercúrio. O transmissor do satélite, lançado em março de 1958 e ainda em órbita, funcionou durante cerca de oito anos, mas naquele alimentado pelas pilhas solares, a pilha “convencional” falhou ao fim de vinte dias [2].

Ao longo dos anos um novo fator importante no desenvolvimento destes dispositivos foi adotado e que está diretamente ligada à qualidade de vida humana, bem como às alterações climáticas no planeta, que é o termo “energia limpa”. Hoje, de extrema importância para qualquer sistema de geração de energia elétrica. Assim, as pilhas de combustível de hidrogénio ganharam destaque no cenário mundial, visto que permitem geração de eletricidade sem as emissões de gases do efeito estufa ou outros produtos tóxicos.

A nível europeu, com o Tratado de Lisboa, a energia é colocada no centro da atividade europeia, tendo uma nova base jurídica com instrumentos baseados no mercado e no desenvolvimento das tecnologias energéticas. Em dezembro de 2008, a União Europeia adotou como objetivo reduzir o contributo no aquecimento climático e garantir o aprovisionamento em energia. A meta é reduzir entre 20% e 30% as emissões de dióxido de carbono (CO₂) [3].

As pilhas de combustível apresentam uma vasta gama de aplicações, que pode ir de equipamentos elétricos portáteis até centrais de produção de eletricidade estacionárias e de distribuição, passando por veículos elétricos motorizados.

Além do hidrogénio, outros combustíveis podem ser utilizados nas pilhas, como o ácido fosfórico, gases residuais de processos químicos, gás natural, propano, metanol e etanol. Porém, estes combustíveis apresentam uma série de desvantagens para seu uso em pilhas de combustível. O H_2 , por exemplo, necessita de altas pressões e baixas temperaturas para seu armazenamento, tornando o processo de alto custo; necessidade de materiais especiais para armazená-lo e altamente inflamável. O metanol e etanol já possuem certas vantagens, devido à sua facilidade de armazenamento e abastecimento, porém têm como produto reacional o monóxido de carbono (CO), que é altamente nocivo para a camada de ozono e envenena os eletrodos. As pilhas de metanol e etanol estão voltadas principalmente para as aplicações em dispositivos portáteis (por exemplo, telemóveis, câmaras de vídeo, agendas eletrônicas, televisores portáteis, leitores de DVD, computadores, etc.), mas devido aos problemas destes combustíveis, novos compostos químicos foram estudados como combustíveis para as pilhas. Assim, o borohidreto de sódio ($NaBH_4$) vem sendo muito estudado ao longo na última década, apresentando resultados animadores em pilhas de combustível de borohidreto direto (DBFC).

O grande potencial do $NaBH_4$ é o seu fácil manuseamento em relação aos outros combustíveis, sendo facilmente armazenado, tanto em estado sólido, como líquido, e não é inflamável. Ao contrário do metanol e etanol, que podem contaminar os eletrodos durante as reações na pilha, o borohidreto não liberta gases poluentes, não é tóxico, e seu produto, metaborato (BO_2^-), pode ser reciclado para formar novamente borohidreto.

Outro fator importante é o valor da tensão da pilha. Enquanto uma DBFC tem uma força eletromotriz de 1,64 V, a pilha de combustível de metanol direto (DMFC) tem apenas 1,21 V e a pilha de combustível de eletrólito polimérico (PEFC) tem 1,23 V [4, 5]. A oxidação direta do borohidreto envolve oito elétrons por molécula contra dois e seis para o hidrogénio e metanol, respectivamente. A energia específica da DBFC é 50% superior ao de uma DMFC, e não ultrapassa 30% da energia específica de uma PEMFC alimentada com hidrogénio [4].

Este trabalho tem como objetivo estudar os parâmetros (concentração dos reagentes, temperatura e material de eletrodo) que interferem diretamente no desempenho de uma DBFC, tendo como solução anódica, o $NaBH_4$ em meio alcalino, e como solução catódica, o peróxido de hidrogénio (H_2O_2) em meio ácido. Verma e Basu [6] compararam os desempenhos de pilhas alimentadas com metanol e borohidreto, e concluíram que a pilha com $NaBH_4$ apresentou melhores resultados. O presente trabalho utiliza o Azul da Prússia (PB) como filme depositado no cátodo de platina (Pt) para melhorar o desempenho da reação de redução do H_2O_2 . Selvarani *et al.* [7], haviam já mostrado que o PB revelou

ser um catalisador efetivo na eletrorredução do H_2O_2 , e que o desempenho da pilha de combustível foi melhor com o uso do PB, quando comparada à pilha sem o azul da Prússia.

1.1 – Aspectos gerais de uma Pilha de Combustível

Pilhas de combustível são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química contida em combustíveis em energia elétrica, sendo uma forma de geração de energia promissora com alta eficiência e baixo impacto ambiental. Devido à conversão direta não envolver etapas intermediárias de produção de calor e trabalho mecânico, mais típico de métodos convencionais de geração de energia, as pilhas de combustível não são limitadas pela eficiência de Carnot. Na verdade, como a combustão é evitada, as pilhas de combustível produzem energia com um mínimo de poluentes. No entanto, e ao contrário das baterias, o redutor e o oxidante devem ser continuamente fornecidos para permitir uma operação sem interrupções.

Embora as pilhas de combustível, em princípio, poderem trabalhar com uma grande variedade de combustíveis e oxidantes, o maior interesse atual são as pilhas que trabalham com combustíveis comuns (ou seus derivados) ou o hidrogénio como redutor e ar atmosférico como oxidante.

A estrutura básica de uma pilha de combustível simples consiste na utilização de uma membrana/eletrólito que separa os dois compartimentos, ficando de um lado o ânodo (elétrodo onde se dá a oxidação) e do outro lado o cátodo (elétrodo onde se dá a redução). A figura seguinte ilustra esquematicamente uma pilha de combustível simples com reagentes e produtos, bem como, o eletrólito com as indicações das direções dos fluxos iónicos.

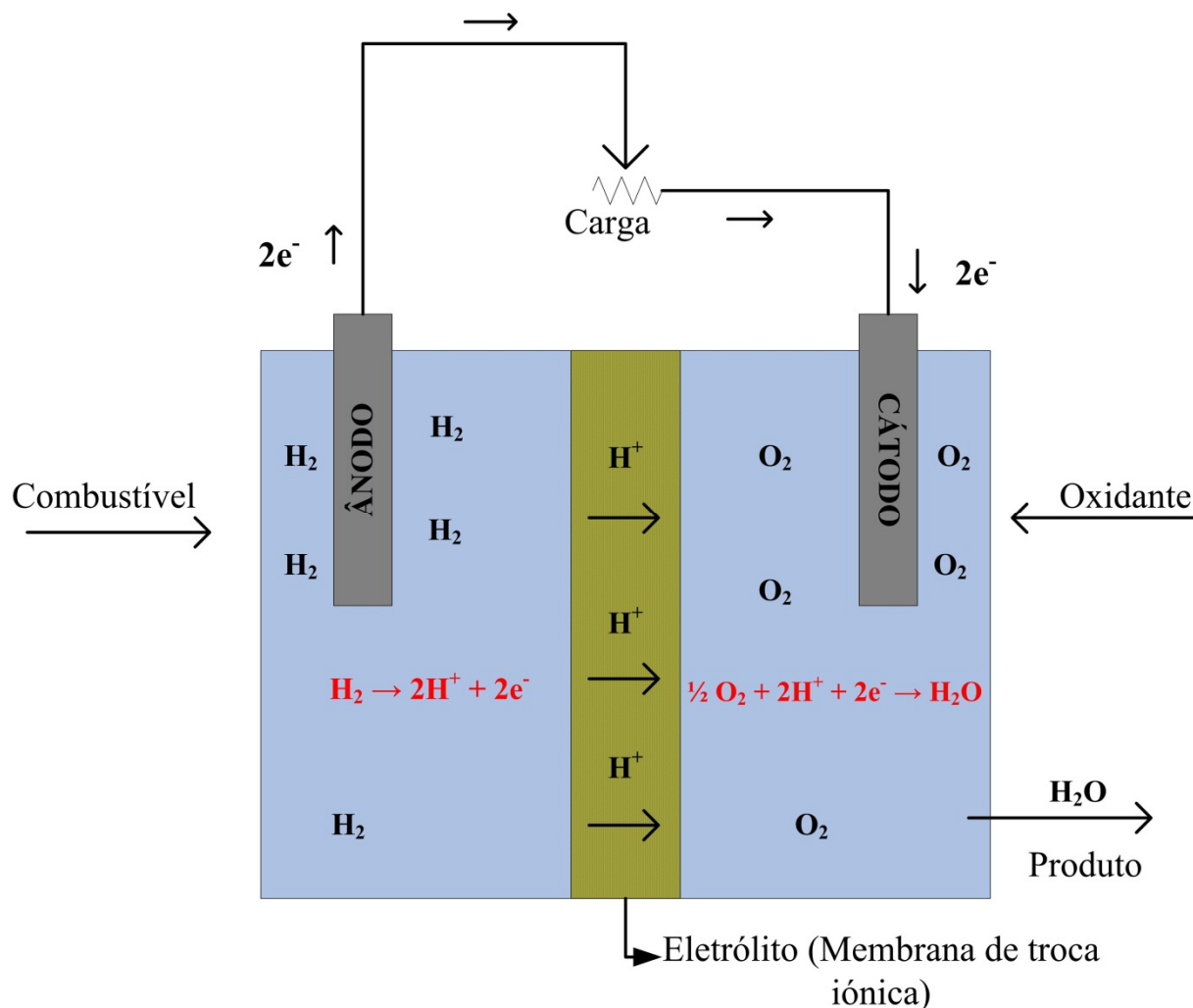


Figura 1.1 – Esquema de uma pilha de combustível simples de H_2/O_2 .

Normalmente, o combustível é alimentado de forma contínua no lado do ânodo (elétrodo negativo) e o oxidante é alimentado no cátodo (elétrodo positivo). As reações eletroquímicas ocorrem na superfície dos elétrodos produzindo corrente elétrica através do circuito externo. Assim, uma pilha de combustível é similar a uma bateria típica em muitos aspectos. A bateria é um dispositivo que armazena energia, no qual toda esta energia disponível é armazenada dentro da própria bateria. A bateria deixará de produzir corrente elétrica quando os reagentes forem totalmente consumidos, dizendo-se que ocorre a descarga da bateria. Por outro lado, uma pilha de combustível é um dispositivo de conversão de energia, no qual o combustível e o oxidante são alimentados continuamente. Assim, há produção de energia enquanto houver fornecimento de combustível.

As pilhas de combustível são classificadas de acordo com a escolha do eletrólito e do combustível, que por sua vez determinam as reações eletrolíticas nos elétrodos e o tipo de íons que atravessam a membrana. Para Appleby e Foulkes [8], teoricamente, qualquer composto que sofra oxidação química

e que seja alimentado de forma contínua como um fluido pode ser consumido galvanicamente como combustível no ânodo de uma pilha de combustível. O mesmo é válido para o oxidante que pode ser um fluido qualquer com características para se reduzir a uma taxa suficientemente elevada, de forma a produzir corrente elétrica. Ainda que o uso direto de combustíveis convencionais em pilhas de combustível seja desejável, muitas pilhas de combustível usam hidrogénio gasoso como combustível ou algum gás de síntese rico em hidrogénio. O hidrogénio possui uma alta reatividade nas reações do ânodo. Pode ser produzido quimicamente a partir de combustíveis fósseis e renováveis, ou mesmo por via de eletrólise da água. O oxidante mais usual é o gás oxigénio, o qual se encontra disponível a partir do ar atmosférico. Ambos os gases podem ser armazenados de forma compacta em condições criogénicas e tendo como produto das reações da pilha de combustível apenas água.

1.2 – Componentes

Uma parte crítica da maioria das pilhas de combustível unitárias é a denominada interface trifásica, que corresponde às regiões microscópicas onde ocorrem as reações eletroquímicas. Estas são encontradas principalmente na interface da solução com o eletrodo e com o eletrólito. Para estes locais serem considerados ativos, devem estar expostos ao reagente e em contato elétrico com o eletrodo, e ainda em contato com o eletrólito, além de conter suficiente eletrocatalisador para que a reação ocorra a uma taxa desejada.

A densidade destas regiões e a natureza dessas interfaces têm um papel crítico no desempenho eletroquímico das pilhas de combustível. O desafio é criar um maior número de centros ativos catalíticos na interface que estejam eletricamente ligados aos eletrodos e ionicamente ao eletrólito [9].

Nos últimos anos, o desempenho das pilhas de combustível tem sido melhorado substancialmente. Esta evolução resultou de melhorias das interfaces, da redução da espessura do eletrólito e do desenvolvimento e pesquisa de melhores materiais para os eletrodos, os quais ampliaram também a gama de temperaturas a que as pilhas podem operar. Além de facilitar as reações eletroquímicas, cada uma das unidades que compõem uma pilha de combustível possui outras funções críticas. O eletrólito não só transporta os reagentes dissolvidos para o eletrodo, como também conduz a carga iónica entre os eletrodos, e assim completa o circuito elétrico da pilha, conforme ilustra a figura 1.1. Também funciona como uma barreira física para evitar que os fluxos de combustível e da solução oxidante sejam diretamente misturados.

Os processos de eletrodo a que ocorrem dependem do tipo do eletrodo e eletrólitos, e também das condições externas, como a temperatura, as impurezas que podem estar presentes no sistema eletroquímico, entre outros. Os agentes possíveis nestas reações são o material do eletrodo, os

componentes do eletrólito, e outras substâncias (gases, líquidos ou sólidos), que não são propriamente componentes de um eletrodo ou eletrólito, mas podem chegar ou sair da superfície do eletrodo. Portanto, as funções dos eletrodos em pilhas de combustível, além de fornecerem uma superfície-sede para que ocorram as reações que farão a conversão de energia química em elétrica (podendo ser considerada como a mais importante), são as seguintes:

- **Ânodo:** eletrodo do combustível, onde ocorre a oxidação do combustível. O ânodo fornece a interface entre o combustível e o eletrólito, catalisa a reação de oxidação e conduz os eletrões para o circuito externo;
- **Cátodo:** eletrodo do oxidante, onde ocorre a redução do oxidante. O cátodo fornece a interface entre o agente oxidante da pilha e o eletrólito, catalisa a reação de redução e conduz os eletrões do circuito externo até o sítio reativo.

A baixas temperaturas (25 – 250 °C), apenas alguns materiais relativamente raros e caros fornecem suficiente atividade catalítica, sendo necessário o uso de catalisadores depositados em pequenas quantidades na superfície do eletrodo. Já para pilhas de combustível de alta temperatura (600 – 1000 °C), a atividade eletrocatalítica de grande parte dos eletrodos é suficiente [9].

Apesar de uma vasta gama de geometrias para as pilhas de combustível ter sido estudada, a maioria dos formatos são planares (retangular ou circular) ou tubulares (simples ou duplo cilíndrico, ou achatado).

1.3 – Tipos de Pilhas de Combustível

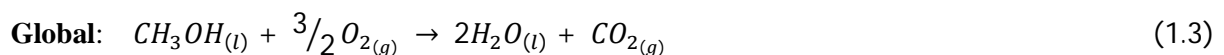
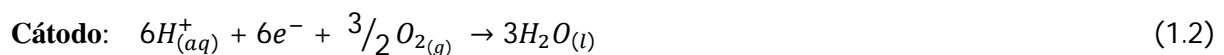
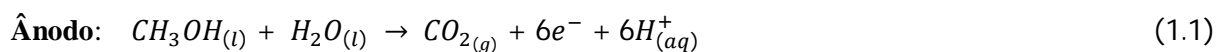
Uma variedade de pilhas de combustível está em diferentes estágios de desenvolvimento, e a sua classificação mais comum baseia-se no tipo de eletrólito utilizado nas mesmas, ou pelo tipo de combustível, dentro das quais se incluem:

- 1) *Pilha de Combustível de Eletrólito Polimérico (PEFC)*
- 2) *Pilha de Combustível Alcalina (AFC)*
- 3) *Pilha de Combustível de Ácido Fosfórico (PAFC)*
- 4) *Pilha de Combustível de Carbonato Fundido (MCFC)*
- 5) *Pilha de Combustível de Óxido Sólido (SOFC)*
- 6) *Pilha de Combustível de Metanol (DMFC)*
- 7) *Pilha de Combustível de Etanol (DEFC)*
- 8) *Pilha de Combustível de Borohidreto (DBFC)*

Em linhas gerais, a escolha do eletrólito dita a gama de temperatura de operação da pilha. A temperatura de funcionamento e a vida útil de uma pilha ditam as propriedades físico-químicas e termomecânicas dos materiais dos componentes usados na pilha (por exemplo, dos elétrodos, eletrólito, interconectores, coletores de corrente, etc.). Eletrólitos aquosos estão limitados a temperaturas de cerca de 200 °C ou menos, devido à sua pressão de vapor elevada e rápida degradação em altas temperaturas. Além disso, desempenham um papel importante no grau de processamento de um combustível. Geralmente, em pilhas de combustível a baixa temperatura, todo o combustível deve ser convertido em hidrogénio antes de entrar na pilha. Além disso, em pilhas a baixa temperatura, o catalisador do ânodo (principalmente a platina) é fortemente envenenado pelo CO. Em pilhas de alta temperatura, o CO e o CH₄ podem ser internamente convertidos para hidrogénio ou ainda eletroquimicamente oxidados [9]

A classificação de acordo com o tipo de combustível utilizado na pilha é visto da seguinte forma:

- *Pilhas de Combustível de Álcool* (DAFC) – comumente são as pilhas de combustível de metanol (DMFC), ou outro álcool (por exemplo, etanol), sem uso de reformador. Na maior parte, isso refere-se a uma pilha do tipo PEFC em que o metanol ou outro álcool é utilizado de forma direta como combustível, principalmente para aplicações portáteis. As equações abaixo mostram as reações que ocorrem numa pilha de metanol, do tipo DMFC.



- *Pilhas de Combustível de Carbono* (DCFC) – em pilhas de combustível de carbono, o carbono sólido (presumivelmente um combustível derivado do carvão, coque de petróleo ou biomassa) é utilizado diretamente no ânodo, sem a necessidade de uma etapa intermediária para a gaseificação. O uso de óxido sólido, carbonato fundido e eletrólitos alcalinos estão em desenvolvimento. A termodinâmica das reações de uma DCFC permite alcançar uma eficiência de conversão elevada. Sendo assim, se a tecnologia for desenvolvida em sistemas práticos, poderá ter um impacto significativo na geração de energia à base de carvão. As reações deste tipo de pilha são mostradas a seguir.



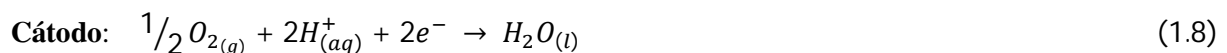
Tabela 1.1 – Quadro comparativo entre os tipos de pilhas de combustível mais conhecidos.

	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	DMFC	DBFC
Eletrólito	Membrana Polimérica Hidratada permutadora de íões	Hidróxido de Potássio mobilizado ou imobilizado em matriz de amianto	Ácido Fosfórico líquido imobilizado em SiC	Carbonato Fundido Líquido imobilizado em LiAlO_2	Perovskitas (cerâmica)	Nafion	Nafion
Eléctrodo	Carbono	Metais de transição	Carbono	Níquel e Óxido de Níquel	Perovskita e perovskita / metal cermete	Metais Nobres	Metais nobres
Catalisador	Platina	Platina	Platina	Material do eléctrodo	Material do eléctrodo	Material do eléctrodo	Material do eléctrodo
Interconexão	Carbono ou metal	Metal	Grafite	Aço inoxidável ou níquel	Níquel, cerâmica ou aço	Aço inoxidável ou níquel	Aço inoxidável ou níquel
Temperatura de Operação	40 - 80°C	65 - 220°C	205°C	650°C	600 - 1000°C	20 - 90°C	20 - 60°C
Carga Transportadora	H^+	OH^-	H^+	CO_3^{2-}	O^{2-}	H^+	Na^+
Gestão da água (produto)	Evaporativo	Evaporativo	Evaporativo	Produto gasoso	Produto gasoso	Produto gasoso	-
Gestão do calor (produto)	Gás de processo + Líquido de arrefecimento	Gás de processo + Circulação de eletrólito	Gás de processo + Líquido de arrefecimento ou geração de vapor	Reforma interna + Gás de processo	Reforma interna + Gás de processo	-	-

Adaptado de Fuel Cell Handbook [9].

1.3.1 – Pilhas de Combustível de Eletrólito Polimérico (PEFC)

O eletrólito nesta pilha de combustível é uma membrana permutadora de ião (normalmente uma membrana polimérica de ácido sulfónico fluorado ou outro polímero similar), sendo uma excelente condutora de próton. O único líquido neste tipo de pilha é água, tornando mínimos ou quase nulos os problemas com corrosão. Os elétrodos, utilizados como ânodo e cátodo, são normalmente de carbono com eletrocatalisadores de platina e com interconexões de carbono ou de algum metal. Devido a limitação no gradiente de temperatura imposta pelo polímero, geralmente inferiores a 100°C, e problemas com o balanço de água, é usado um gás rico em H₂ e com mínimas quantidades de CO, que é um potencial veneno a baixas temperaturas. As equações abaixo demonstram as reações nos elétrodos de uma PEFC. As mesmas equações são utilizadas para expressar as reações PAFC.



A vantagem deste tipo de pilha é que possui um eletrólito sólido com uma excelente resistência ao processo de *crossover* (perda de reagente através da estrutura polimérica da membrana) do gás. Os resultados dos testes demonstraram que são capazes de alcançar elevadas potências específicas, com valores de 2 W cm⁻² [9].

Uma desvantagem é que o gradiente de temperatura operacional muito pequeno torna a gestão térmica difícil, principalmente a altas densidades de corrente, o que inviabiliza a utilização do calor para cogeração em ciclos operacionais. Outro problema é a gestão da água em modelos de PEFC, onde os engenheiros devem manter a hidratação do eletrólito, além de serem bastantes sensíveis a intoxicação por contaminantes, como enxofre, amónia, ou mesmo o CO.

1.3.2 – Pilhas de Combustível Alcalinas (AFC)

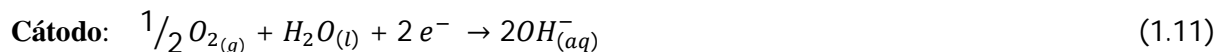
O eletrólito está concentrado de acordo com a gama de temperatura neste tipo de pilha de combustível: 85% em peso, de KOH, quando operada a temperaturas maiores, na faixa de 250°C; menos concentrado, com 35% a 50% em peso, para temperaturas até 120°C. O eletrólito é retido numa

estrutura, normalmente amianto, e podem ser utilizados eletrocatalisadores, como Ni, Ag, óxidos metálicos, espinelas (MgAl_2O_4) e metais nobres. O CO é um veneno e o CO_2 pode reagir com o KOH e formar K_2CO_3 , alterando a composição do eletrólito [9].

Este tipo de pilha foi uma das primeiras a serem desenvolvidas no início da década de 1960, quando foram aplicadas no veículo espacial *Apollo* para fornecer energia elétrica a bordo. Seu sucesso foi considerável em níveis espaciais, porém para uso terrestre foi contestado devido à sua sensibilidade ao CO_2 .

As vantagens da AFC são o seu excelente desempenho na utilização do hidrogénio e oxigénio em relação a outro tipo de pilhas de combustível, devido à elevada cinética do eletrodo, e devido à sua flexibilidade para utilizar uma grande variedade de eletrocatalisadores.

As suas desvantagens incluem uma alta sensibilidade do eletrólito ao CO_2 , o que requer o uso de um combustível com alto grau de pureza. Como consequência desta medida, é exigível o uso de um reformador de CO e um sistema eficaz para a remoção de CO_2 . Isso tem um grande impacto técnico no tamanho do sistema, bem como no seu custo. As equações de 1.10 a 1.12 apresentam as reações anódicas e catódicas desta pilha.



1.3.3 – Pilhas de Combust\u00edvel de \u00c1cido Fosf\u00f3rico (PAFC)

O eletr\u00f3lito \u00e9 composto de \u00e1cido fosf\u00f3rico a 100%, com uma temperatura de opera\u00e7\u00e3o de 150\u00b0C a 200\u00b0C. Para temperaturas mais baixas este tipo de eletr\u00f3lito possui uma fraca condut\u00e2ncia i\u00f3nica e um aumento do envenenamento do eletrodo de platina pelo CO. Por\u00e9m, o componente do eletr\u00f3lito \u00e9 mais est\u00e1vel em compara\u00e7\u00e3o com outros tipos de \u00e1cidos. A matriz para reter o \u00e1cido fosf\u00f3rico \u00e9 o carboneto de sil\u00edcio e a platina pode ser utilizada tanto para o \u00e1nodo, como para o c\u00e1todo [9].

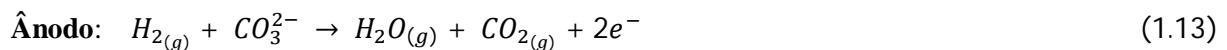
Este tipo de pilha \u00e9 mais tolerante ao CO em rela\u00e7\u00e3o aos dois tipos anteriores. Sua faixa de temperatura de opera\u00e7\u00e3o permite a utiliza\u00e7\u00e3o de materiais de constru\u00e7\u00e3o comuns e oferece uma flexibilidade para a gest\u00e3o t\u00e9rmica. Testes nestas pilhas provaram uma efici\u00eancia de 37% a 42% (com

base no PCI do combustível) maior que para pilhas do tipo PEFC, porém inferior do que pilhas do tipo SOFC e MCFC. O calor pode ser utilizado na maioria das aplicações de cogeração industrial [9].

Por outro lado, a cinética de redução do oxigénio, no lado do cátodo, é mais lenta em comparação à das pilhas AFC, fazendo-se uso de um catalisador de platina. A natureza altamente corrosiva do ácido fosfórico requer uso de materiais caros na pilha, especialmente as placas de separação de grafite.

1.3.4 – Pilhas de Combustível de Carbonato Fundido (MCFC)

Neste tipo de pilha, que opera normalmente numa gama de temperatura de 600°C a 700°C, seu eletrólito é formado por uma combinação de carbonatos alcalinos, mantidos numa matriz cerâmica de LiAlO_2 . Nesta gama de temperatura, os carbonatos formam um sal fundido altamente condutor para os iões carbonato. O níquel é geralmente utilizado como ânodo e o óxido de níquel como cátodo, sendo desnecessária a utilização de metais nobres em seu funcionamento, com a vantagem de que muitos combustíveis à base de hidrocarbonetos comuns podem ser reformados [9]. As reações abaixo mostram as reações que ocorrem numa pilha de carbonato fundido.



Com uma temperatura de operação alta, em torno dos 650°C, não é necessário o uso de eletrocatalisadores caros e os elétrodos à base de níquel possuem atividade suficiente para tornar as reações eletroquímicas eficientes na produção de energia. O CO e hidrocarbonetos são convertidos para hidrogénio no interior da pilha, através de reformadores em placas, simplificando e melhorando a eficiência do sistema [9].

Os principais problemas relacionados com este tipo de pilha são o alto efeito corrosivo do eletrólito e sua característica móvel, que exige a utilização de níquel e aço inoxidável de alta qualidade. A operação a altas temperaturas afeta a estabilidade mecânica dos materiais e o tempo de vida da pilha. É necessário fornecer CO_2 no cátodo para formar ião carbonato. Resistência de contatos e resistências no cátodo muito elevados limitam a potência específica entre 100 e 200 mW cm^{-2} [9].

1.3.5 – Pilhas de Combustível de Óxido Sólido (SOFC)

Para este tipo de pilha de combustível é usado um eletrólito sólido, óxido metálico não-poroso, que normalmente é o ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3 . A temperatura de operação é considerada alta (600°C – 1000°C), onde ocorre a condução iónica através dos iões de oxigénio. O ânodo, normalmente, é o Co-ZrO_2 ou cermete Ni-ZrO_2 , e o cátodo é o Sr-LaMnO_3 dopado. Investigadores lutam para conseguir um sistema operacional a temperaturas mais baixas, o que conduziu nos últimos dez anos ao desenvolvimento de pilhas compactas e de alta eficiência com materiais relativamente de baixo custo [9]. As reações que ocorrem numa SOFC são mostradas nas equações de 1.16 a 1.18.



A construção sólida em cerâmica da pilha unitária diminui os problemas de corrosão. A cinética é relativamente rápida, onde o CO é um combustível diretamente utilizável. Ao contrário das pilhas do tipo MCFC, estas não exigem uma alimentação de CO_2 no cátodo e os seus materiais são menos dispendiosos. Outro fator a favor é o aproveitamento do calor para cogeração de energia.

No entanto, a alta temperatura de operação causa alguns problemas a este tipo de pilha. Impõe restrições na escolha dos materiais que compõem a pilha, o que dificulta o processo de fabricação. Em alguns modelos que são compostos por metais ocorre uma limitação derivada do processo de corrosão, o que causa uma diminuição no desempenho dos parâmetros elétricos ao nível da pilha.

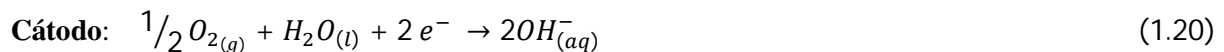
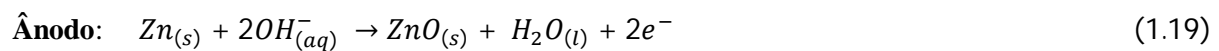
1.3.6 – Pilhas de combustível Biológicas

Um tipo de pilhas de combustível genuínas com grande promessa em longo prazo é a pilha biológica. Normalmente utiliza-se um combustível orgânico, como o metanol ou etanol. O que distingue este tipo de pilha é o uso de enzimas catalisadoras, ao invés de catalisadores inorgânicos, como a platina, para

promover as reações nos elétrodos. Porém, estas pilhas ainda não têm aplicações comerciais, e mesmo a investigação nestes sistemas encontra-se num estado muito embrionário.

1.3.7 – Pilhas de Metal/Ar: semi-pilha de combustível

Os modelos mais comuns nesta categoria de pilhas são as baterias de zinco/ar, alumínio/ar e magnésio/ar, as quais têm sido produzidas comercialmente. A operação básica é a mesma para todos os casos. No eletrodo negativo, o metal reage com um eletrólito alcalino para formar um hidróxido ou óxido metálico. Os eletrões libertados passam em torno do circuito externo para o cátodo de ar, onde estão disponíveis para a reação entre a água e o oxigénio para formar mais iões hidróxido. O hidróxido ou óxido metálico permanecem dissolvidos no eletrólito. Para o caso do zinco, a reação será:



Tais pilhas possuem uma elevada energia específica. As baterias de zinco/ar são amplamente utilizadas em casos onde se requer longo tempo de operação a baixas correntes. Muitas empresas estão desenvolvendo unidades com elevada potência para aplicações em veículos elétricos. O eletrólito pode ser regenerado para remover os óxidos metálicos. Pilhas deste tipo são mostradas por Sapkota e Kim [56].

1.4 – Aspectos comparativos

Quando se compara a eficiência de uma pilha de combustível com outra, ou com outro gerador de energia elétrica, os parâmetros utilizados deverão encontrar-se normalizados. Para termos de comparação dos elétrodos e eletrólitos em pilhas de combustível, o valor mais usual é a densidade de corrente, que em termos de unidades é apresentada em mA cm^{-2} . Outro valor que pode ser usado para termos de comparação é a tensão operacional da pilha, que é dada em V (*volts*). O produto destes dois

parâmetros da pilha é a potência por unidade de área, normalmente conhecido como potência específica e tendo sua unidade como mW cm^{-2} [10].

O custo de fabricação de uma pilha de combustível é vital, e normalmente é expresso em dólar americano (\$) por quilowatt, para facilitar a comparação.

O tempo de vida de uma pilha é bastante complicado de especificar. Medidas de engenharia padrão como MTBF, sigla em inglês para tempo médio entre falhas, não se aplica de forma desejável, pois o desempenho de uma pilha de combustível é sempre gradual, e sua potência decai conforme o tempo de uso dos elétrodos e do eletrólito. Esta medida é conhecida como a deterioração percentual por hora. O declínio gradual na tensão também é dado em unidades de *milivolts* por 1000 horas [10].

Normalmente, preparam-se as pilhas de combustível com uma potência inicial cerca de 25% mais elevada que a potência nominal respectiva. Aquando do funcionamento, a potência diminui e quando atinge esse valor nominal considera-se que terminou o seu período de vida [10].

Na indústria automóvel há duas formas de comparação entre pilhas de combustível: primeiro é o custo por quilowatt e segundo a potência específica produzida. Em valores exatos, a tecnologia atual de combustão interna é de 1 kW L^{-1} e \$10 por kW. Para sistemas de produção combinada de calor e eletricidade, o fator custo é ainda mais importante, porém este número é muito maior, cerca de \$1000 por kW. O custo elevado é devido ao permutador de calor e sistemas de ligação à rede elétrica, que também são necessários, e porque o sistema deve suportar em uso constante um valor mínimo de 40.000 horas [10].

1.5 – Principais vantagens e aplicações

A principal desvantagem de uma pilha de combustível é o seu elevado custo. Isto é válido para todos os tipos de pilhas. No entanto, há inúmeras vantagens, as quais são mais ou menos evidentes para os diferentes tipos de pilhas, e também para as diferentes aplicações, de acordo com a figura 1.2. As principais vantagens das pilhas de combustível são [10]:

- *Eficiência:* As pilhas de combustível são geralmente mais eficientes que os motores de combustão de pistão ou turbinas. Outro fator importante é que os sistemas menores podem ser tão eficientes quanto os de grande porte. Isto é importante para sistemas de geração de energia de pequeno porte que necessitam de um sistema de calor e energia combinados.
- *Simplicidade:* Os elementos de uma pilha de combustível são muito simples, com poucas ou nenhuma partes móveis, o que facilita a produção de um sistema altamente fiável e de longa duração.

- *Baixas emissões:* O produto da reação principal da pilha quando o hidrogénio é usado como combustível é água pura, o que significa que essencialmente a célula pode ser de emissões zero. Esta é a sua principal vantagem quando utilizados em veículos automóveis, pois há uma necessidade de reduzir as emissões dos veículos, e até mesmo eliminá-los dos centros das cidades.
- *Silenciosa:* As pilhas de combustível são muito silenciosas, o que é muito importante tanto para aplicações portáteis e locais de produção de energia, como para esquemas de geração de calor e energia combinados.

As vantagens têm um impacto particularmente relevante nas pilhas de combustível com sistemas de calor e energia combinados (tanto para aplicações de grande e pequeno porte), e em sistemas de energia móvel, especialmente para veículos e equipamentos eletrónicos, como computadores portáteis, telemóveis ou equipamentos para comunicações militares. Estas áreas são os principais campos em que as pilhas de combustível estão a ser utilizadas. Outro fator importante é a ampla gama de aplicações das pilhas e suas eficiências como conversores de energia.

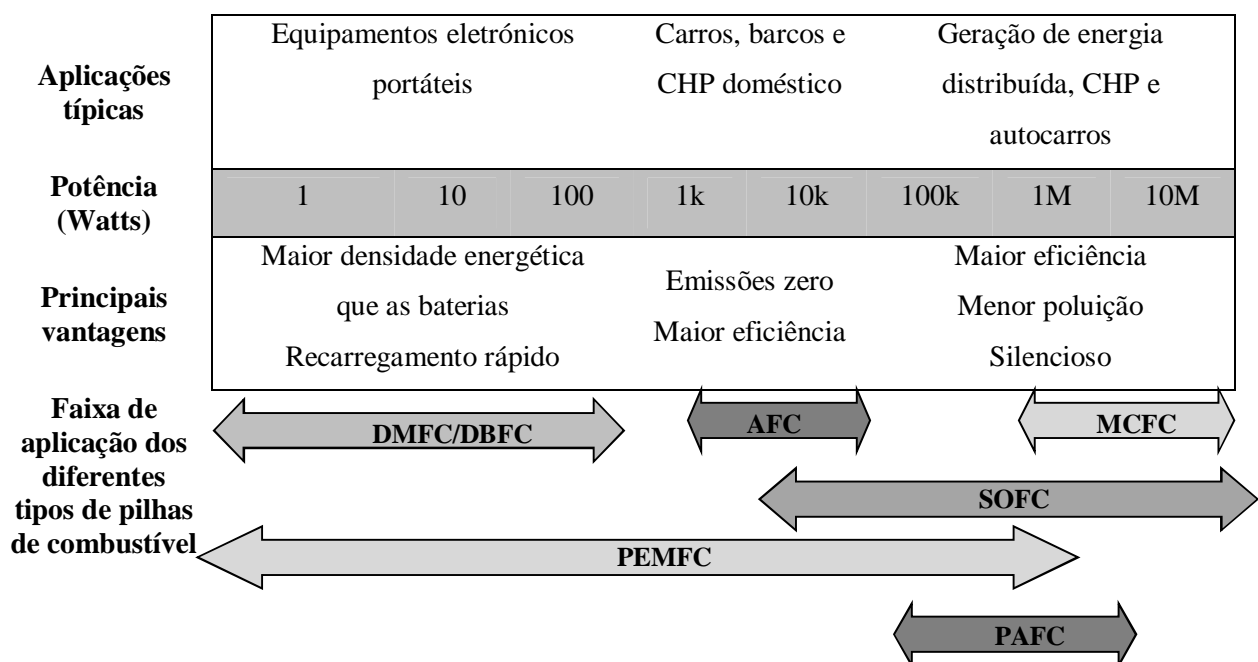
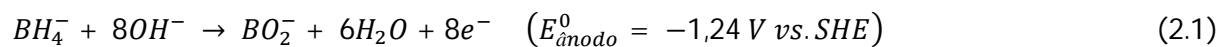


Figura 1.2 – Esquema para as principais aplicações e vantagens dos diferentes tipos de pilhas de combustível.

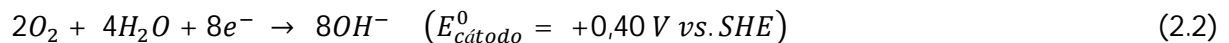
2. PILHA DE COMBUSTÍVEL DE BOROHIDRETO

2.1 – Ânodo

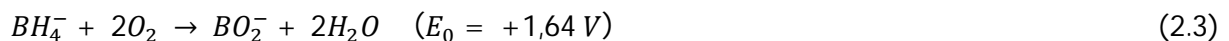
Numa pilha de combustível de borohidreto (DBFC), o ião borohidreto (BH_4^-) é oxidado em meio alcalino, de forma mais acentuada quando o pH tende a ser mais elevado, normalmente maior que 12. Teoricamente, e considerando um sistema livre de resistências elétricas, há uma libertação de 8 eletrões para cada ião BH_4^- , conforme equação abaixo [11]:



Paralelamente a esta oxidação, ocorre a eletrorredução de um agente oxidante na solução catódica, sendo usado para isso oxigénio ou ar humidificados. Esta redução ocorre na interface entre o cátodo e a solução eletrolítica, onde os 8 eletrões são consumidos de acordo com a equação [11]:



Assim, para um sistema onde se tem borohidreto como agente redutor em meio alcalino e oxigénio como oxidante, tem-se a seguinte reação global:

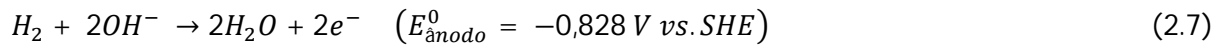
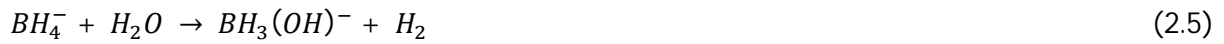


Comparativamente a outras pilhas de combustível com membranas permutadoras de protões, a DBFC assume vantagens em relação a esta força eletromotriz (+1,64 V para a pilha de combustível de borohidreto), sendo este valor maior que a força eletromotriz duma DMFC, por exemplo. Numa pilha que opera com oxigénio como agente oxidante, e possui como combustível o borohidreto de sódio (NaBH_4), este valor é superior em 0,43 V àquela que utiliza metanol. Em relação à energia específica tem-se um valor superior em 3100 Wh kg^{-1} [12]. De acordo com Demirci [4], este valor pode chegar a 5200 Wh kg^{-1} .

Um dos principais problemas associados à reação anódica é o processo de hidrólise de forma espontânea do BH_4^- , causando perdas do combustível, e sua equação global é descrita pela reação abaixo:

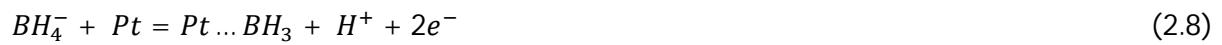


De acordo com Gardiner e Collat [13], o mecanismo para a reação de hidrólise do BH_4^- , bem como do seu produto intermediário, ião hidroxiborohidreto, $BH_3(OH)^-$, é descrito nas equações 2.5 e 2.6. Para Liu e Suda [14], a presença do hidrogénio molecular formado a partir destas reações faz com que na prática o potencial anódico da pilha varie entre -1,24 e -0,828 V vs. SHE (eq. 2.7).

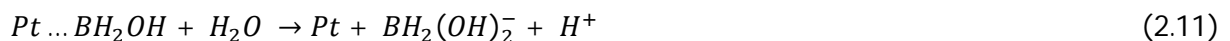


O comportamento anódico do ião BH_4^- foi estudado de forma mais detalhada por Elder e Hickling em 1962, como descrito por Liu e Li [15], usando um eletrodo de platina polida. O mecanismo reacional é o seguinte:

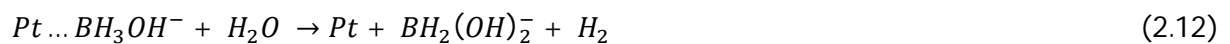
Fase inicial



Fase limitante ou controladora da velocidade



Hidrólise lenta



Fase final

O processo de hidrólise, o qual afeta a eficiência da pilha em produzir energia útil, está dependente de certos fatores, como a concentração de BH_4^- na solução anódica e o tipo de material do eletrocatalisador anódico.

Quando a concentração de BH_4^- é baixa, uma quantidade insignificante de $BH_3(OH)^-$ é produzida e a reação de oxidação procede sem a hidrólise química do borohidreto [16]. Cao *et al.* [17], analisaram o uso de nanopartículas de ouro (Au) depositadas em espuma de níquel (Ni) como elétrodos de trabalho em uma DBFC e concluíram que estes apresentam um elevado desempenho relativamente a baixas concentrações de $NaBH_4$. Afirmaram ainda que o uso destas baixas concentrações aumenta a sua eficiência de utilização, pelo facto que, diminui a hidrólise ou a taxa da reação de decomposição. Em outro estudo, Cao *et al.* [18], analisaram o uso de nanopartículas de platina-ruténio (Pt-Ru) suportadas em espuma de Ni como ânodo, e concluíram que o seu uso minimiza a evolução do H_2 . Observaram uma libertação dos 8 eletrões, a partir da oxidação do $NaBH_4$, quando se usa uma solução anódica com 2 mol dm^{-3} de hidróxido de sódio (NaOH) e $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ de $NaBH_4$.

A partir das reações demonstradas por Liu e Li [15], onde há a formação de moléculas de hidrogénio, ocorre uma perda da quantidade de iões BH_4^- , uma vez que essas moléculas H_2 que são formadas na superfície do elétrodo e libertadas a partir da interface entre a solução e o elétrodo, e torne seu potencial anódico mais positivo, uma vez que, quanto mais negativo for este potencial, maior será a tensão da pilha de combustível.

A oxidação direta do BH_4^- (Eq. 2.1) oferece um potencial mais negativo do que o do gás hidrogénio intermediário (Eq. 2.7) [19]. Esta oxidação do produto intermediário confere uma contribuição menor para a força eletromotriz da pilha de combustível, ao passo que a oxidação do ião borohidreto nos confere um potencial mais negativo (-1,24 V), contribuindo para que a força eletromotriz da pilha de combustível de borohidreto seja superior a de uma pilha que tenha o H_2 como combustível. A força eletromotriz de uma pilha é obtida a partir dos potenciais dos elétrodos, conforme equação abaixo, onde só é válida para pilha padrão e potencial de membrana desprezível:

$$E_0 = (E_{\text{cátodo}}^0) - (E_{\text{ânodo}}^0) \quad (2.15)$$

O tipo de material usado como eletrocatalisador na reação de oxidação do BH_4^- pode influenciar o grau de hidrólise, bem como a quantidade de elétrons libertados, a qual afeta a eficiência da pilha.

Os estudos mais recentes procuram os melhores parâmetros de desempenho da pilha. Nestes, destaca-se a investigação dos tipos de materiais empregados como catalisador anódico. Um dos principais objetivos é encontrar um catalisador que seja ativo para a reação de oxidação direta do borohidreto e inativo para a reação de hidrólise.

Os diferentes materiais estudados para ânodo são divididos em metais nobres (Pt, Au, Ag, Pd), metais de transição (Cu, Ni, Zn) e os tipos de ligas de armazenamento de hidrogénio (AB_5 e AB_2). Chatenet *et al.* [16], estudaram o uso de nanopartículas de Ag e Au suportadas em carbono e concluíram que apresentam melhores cinéticas de oxidação do borohidreto do que para elétrodos puros destes metais, apresentando o Au melhores resultados que a Ag. Os autores concluíram também que tais catalisadores anódicos foram os materiais mais promissores para uma DBFC. Liu *et al.* [20] também estudaram tais metais nobres suportados em carbonos para diferentes concentrações de NaOH e NaBH_4 , a fim de analisarem a eficiência do combustível a partir do cálculo do número de elétrons libertados. O número de elétrons libertados não alcançou os $8e^-$ previstos na estequiometria da reação e concluíram que os elétrodos eram inativos para a reação de hidrólise dos iões BH_4^- e sugerem que há competição entre duas espécies oxidantes na solução anódica, OH^- e H_2O . Wang *et al.* [21], estudaram o efeito das ligas de armazenamento de hidrogénio no comportamento do combustível. Usaram ligas do tipo AB_5 , $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ e $\text{LaNi}_{4.78}\text{Mn}_{0.22}$, que se mostraram promissoras para a oxidação do borohidreto, bem como, para a sua hidrólise. A razão para a não negligência destas ligas foi a geração de hidrogénio, sua absorção na liga e posterior oxidação para produzir energia elétrica. Concluíram também que, em tais pilhas de combustível, o processo de oxidação do borohidreto dá-se em paralelo com a reação para a geração de hidrogénio, sendo também oxidado, o qual contribui para um número de elétrons estequiométrico. Tal comportamento foi estudado por Liu e Suda [14] que sugeriram que existem duas reações de oxidação eletroquímica em concorrência, sendo que a oxidação do hidrogénio atômico é mais favorável cineticamente quando se encontra em baixas concentrações de borohidreto e a baixas temperaturas.

Wang *et al.* [21], concluíram em seus trabalhos que as ligas de armazenamento de hidrogénio são promissoras para as DBFC's, apresentando mesmo altas atividades catalíticas para a formação de H_2 . Entretanto, Wang e Xia [22], sugeriram que estas ligas possuem uma capacidade armazenativa, para o hidrogénio, limitada.

De modo geral, e infelizmente, não há entre os trabalhos publicados, um estudo comparativo das ligas tipo AB_5 com elétrodos de platina e/ou catalisadores a base de platina. O custo baixo e a grande

disponibilidade no mercado em relação à platina são as principais vantagens que estas ligas de armazenamento de hidrogénio apresentam.

O efeito do uso de um ânodo de zinco (Zn) no desempenho de uma DBFC foi estudado recentemente [11]. Os autores mostraram que a formação de hidrogénio só ocorre a potenciais muito negativos (abaixo de -1.9 V vs. SCE), o que indica uma fraca atividade catalítica do Zn para a adsorção do H^+ e produção de H_2 molecular. A partir destes resultados, confirma-se que o Zn é muito efetivo para inibir a formação do hidrogénio em solução alcalina e, sendo assim, o seu uso numa DBFC reduz a taxa de reação de hidrólise do borohidreto. Concluíram ainda que o uso de um eletrocatalisador de Zn como ânodo, se torna apropriado, uma vez que o seu custo é baixo e possui boas propriedades de armazenamento de energia.

Gyenge [23] estudou as implicações do uso de elétrodos de Pt e Au para a eletroxidação do borohidreto. O estudo foi realizado na presença de tiouréia¹ (TU) na solução anódica, quando se usou a platina como ânodo. Para o processo de eletroxidação do borohidreto pela platina, obtiveram um valor de 4 eletrões, em oposição ao valor máximo teórico de 8. Em validação dos resultados, um mesmo procedimento foi feito usando o ouro como ânodo, na ausência da TU. O número de eletrões libertados na reação foi de 7, o qual está em concordância com o reportado por Amendola *et al.* [24]. Gyenge concluiu que a TU minimiza a hidrólise catalítica do borohidreto em platina devido ao efeito de inibição que o composto confere na recombinação dos radicais de hidrogénio adsorvido. Tal conclusão foi feita por Maoka e Enyo ressaltando que a oxidação direta do ião BH_4^- não é afetada pela presença da TU, uma vez que a TU não está envolvida na adsorção competitiva com o borohidreto em Pt, e que a significativa adsorção por ambos no elétrodo minimiza a superfície coberta pelo OH^- [23]. Martins *et al.* [25], estudaram o comportamento eletroquímico do $NaBH_4$ em ânodos de platina, na presença de TU. Analisaram o efeito da razão de concentrações TU/BH_4^- , numa solução alcalina de 3M de NaOH. A oxidação direta do ião borohidreto, segundo os autores, dá-se com potenciais acima de -0,2 V, o que foi relatado por [23] com potenciais entre -0,2 e 0 V. Os autores concluíram que uma razão na concentração TU/BH_4^- de 0,6 inibe a hidrólise do borohidreto e a libertação de hidrogénio, permitindo assim, uma oxidação direta do BH_4^- e consequentemente aumentando a eficiência do combustível.

¹ É um composto orgânico de carbono, azoto, enxofre e hidrogénio, com a fórmula $(NH_2)_2CS$. É um inibidor da produção de H_2 . Utilizado em estudos de DBFCs para minimizar a taxa da reação de hidrólise do borohidreto.

2.2 – Cátodo

Para o lado do cátodo, as reações de redução das soluções catódicas são influenciadas (tal como para o lado do ânodo) por diversos parâmetros, que determinam o comportamento da DBFC. As condições de funcionamento do sistema da pilha, bem como o tipo de materiais utilizados exercem influência direta no valor da tensão de circuito aberto, no potencial do cátodo, na taxa reacional de redução, etc. Dentro destes parâmetros, destaca-se: a temperatura de funcionamento, embora as DBFC's tendam a operar a baixas temperaturas; a concentração da solução catódica e a sua natureza; o pH desta solução, uma vez que tal encontra-se em meio ácido devido ao uso de ácido clorídrico (HCl); e o material utilizado no cátodo, sendo um dos parâmetros mais estudados e avaliados para aumentar a eficiência de um sistema do tipo DBFC.

Para reações que ocorrem no lado do cátodo, os como principais agentes oxidantes são normalmente o oxigénio (O_2) e peróxido de hidrogénio (H_2O_2). Para este trabalho foi utilizado o H_2O_2 como agente oxidante em meio ácido.

A reação da equação 2.2, mostrada anteriormente, mostra a redução do oxigénio e seu potencial de eletrodo padrão ($E_{\text{cátodo}}^0 = +0,40 \text{ V vs. SHE}$), bem como a reação global, demonstrada na equação 2.3, duma DBFC (O_2 como oxidante) e a força eletromotriz para a pilha ($E_0 = +1,64 \text{ V}$).

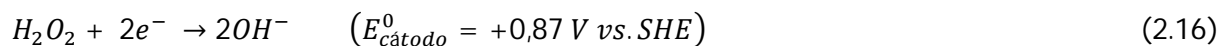
Além de um menor valor para a tensão da pilha, comparado com o valor para a redução do peróxido de hidrogénio, como será visto mais a seguir, a redução do O_2 apresenta alguns problemas adicionais, pois é acompanhada por reações secundárias laterais que envolvem entre outros produtos o peróxido de hidrogénio, o que causa uma queda na atividade eletrocatalítica do cátodo [5].

Fatores como um grande gradiente de concentração do ião BH_4^- têm forte influência nas reações de redução do oxigénio, uma vez que a porosidade da membrana que divide os compartimentos das soluções anódica e catódica, permite uma transferência indesejável de iões BH_4^- do lado do ânodo para o lado do cátodo, por processo de difusão, o que dificulta o processo catódico e ainda favorece para uma queda do potencial do cátodo. Embora a membrana Nafion seja utilizada para que não haja contato do combustível com o cátodo, foi suposto que tal separação seja impossível, considerando a porosidade da membrana e o gradiente de concentração do borohidreto ao redor da membrana. Ainda há estudos que indicam uma taxa de $0,4 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ de *crossover* do borohidreto através da Nafion N117 a partir de concentrações de 30% de $NaBH_4$ em solução de NaOH a 6 M, sendo este o menor valor entre as membranas estudadas [32]. Liu e Suda [32] estudaram também o efeito do *crossover* no potencial do cátodo, concluindo que este efeito influencia o desempenho do cátodo na medida que diminui o potencial do mesmo. Em seus ensaios utilizaram um eletrodo de platina suportado em carbono (Pt/C) e verificaram que o potencial do mesmo estava estável em cerca de 0,07

V vs. Hg/HgO (0,168 V vs. NHE), quando o lado do combustível estava cheio apenas de solução de NaOH a 6M. Quando um combustível com 5% em peso de NaBH₄ substituiu a solução de hidróxido de sódio no reservatório, uma queda abrupta do potencial do cátodo foi verificado, passando para -0,056 V vs. Hg/HgO. Segundo os autores, esta diminuição do potencial do cátodo é supostamente originada pelo efeito *crossover* do borohidreto.

Outros investigadores estudaram o comportamento das reações de redução do O₂ também em meio básico e com outros materiais de eléctrodo. Em solução com NaOH, eléctrodos de platina, ouro ou prata suportados em carbono foram menos efetivos na redução do O₂ quando na presença de iões borohidreto, se comparados com quando estavam apenas em solução básica [26]. Dentro dos eléctrodos estudados, o eletrocatalisador à base de dióxido de manganês (MnO₂) apresentou boa atividade reacional mesmo na presença de iões BH₄⁻ [15].

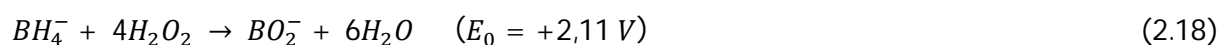
As reações catódicas com H₂O₂ como oxidante apresentam um potencial de eléctrodo padrão (E⁰) mais elevado. A equação abaixo ilustra a reação de redução do H₂O₂:



Em meio ácido, o H₂O₂ sofre decomposição produzindo água e oxigénio. Numa DBFC, esta decomposição ocorre na superfície do cátodo. O oxigénio libertado é reduzido eletroquimicamente no cátodo de acordo com a equação 2.2 [5]. A equação abaixo mostra tal decomposição:



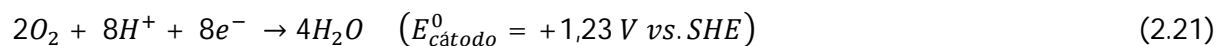
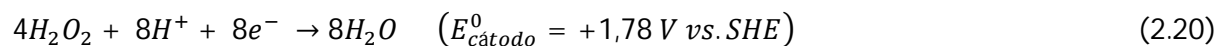
A reação global da pilha DBFC utilizando o H₂O₂ como agente oxidante é apresentada a seguir:



Um fator determinante que contribui para o valor do potencial no lado do cátodo utilizando H₂O₂ como oxidante, é o pH da solução catódica [5, 11, 27, 28]. A equação abaixo mostra a variação do potencial em função do pH para o processo de eléctrodo verificado na equação 2.19 [5]:

$$E(H_2O_2) = 1,78 - 0,059pH \quad (2.19)$$

Desse modo, com a variação do valor do pH da solução catódica, a força eletromotriz da pilha pode variar entre 1,64 V e 3,02 V [5, 29]. Adicionalmente, com um pH baixo, a taxa de decomposição do H_2O_2 (Eq. 2.16) na superfície do cátodo diminui, e sendo assim aumenta a possibilidade de ocorrer uma eletrorredução direta do H_2O_2 . As equações abaixo mostram a redução direta do H_2O_2 (Eq. 2.19) e a redução do oxigénio (Eq. 2.20), resultante da decomposição do H_2O_2 (Eq. 2.17).



A questão principal colocada para o cátodo e sua desativação devido à passagem de iões BH_4^- através da membrana é o processo conhecido por *crossover*. Os esforços para impedir esta passagem de iões estão centrados nos desenvolvimentos da membrana e do eletrocatalisador catódico [4].

Neste sentido, muitos investigadores estudaram o uso de vários tipos de materiais como cátodos. Mesmo assim, alguns autores chamaram a atenção para a falta de publicações sobre cátodos a partir de metais não-nobres (por exemplo, o níquel), ou de prata, que podem ser utilizados numa DBFC por possuírem propriedades anti-corrosivas, mesmo em meios alcalinos [30, 31]. Liu e Suda estudaram os desempenhos de cátodos de platina e prata, e concluíram que a platina possui uma maior estabilidade que a prata [32].

Outros autores estudaram o desempenho da platina, mas suportada em carbono, sendo esta uma forma típica para o uso de eletrocatalisadores catódicos [27, 29, 33, 34].

Cheng e colaboradores [35] estudaram o desempenho de cátodos de Ni e Ag e mostraram-se satisfeitos com os resultados, embora ainda com pior desempenho que um cátodo de platina. Verificaram que a estabilidade no desempenho do eléctrodo de platina foi melhor que o de prata, quando houve um decréscimo de 0,7 V para 0,65 V na pilha construída com Pt, enquanto que na construída com Ag houve uma queda de 0,5 V para 0,4 V.

Outra possibilidade de uso de materiais alternativos à platina é o dióxido de manganês (MnO_2), testado para as reações de redução de oxigénio. O cátodo de MnO_2 foi considerado atrativo com uma boa

eletroatividade para a redução do oxigénio e mostra indiscerníveis atividades catalíticas para a eletroxidação e hidrólise do borohidreto, o que torna possível a montagem de uma simples e eficiente pilha DBFC sem a necessidade do uso de uma membrana de troca de iões ou a utilização de metais nobres como catalisadores cátodo [22, 36, 37, 38]. Feng *et al.* [37] estudaram o comportamento do cátodo de MnO_2 – ar em meio alcalino, com uma solução de hidróxido de potássio (KOH) a 6 M, na ausência e presença de iões borohidreto, e mostrou que a curva de polarização do eletrodo na presença de BH_4^- é quase idêntica ao obtido a partir da solução em branco alcalino, indicando que a existência de iões borohidreto não tem quase influência negativa sobre o desempenho do cátodo. A estabilidade química do MnO_2 foi evidenciada por difração de raio-X (DRX), onde não foi verificada alterações no padrão DRX do cátodo antes e depois da imersão em solução de BH_4^- por 48 horas, sugerindo que não ocorreu reação química ou formação de cristais, que ocorre na superfície do MnO_2 em contato com a solução de borohidreto. Além disso, a titulação química dos iões BH_4^- em solução após 48 horas revelou que a quantidade total dos iões não sofreu alteração, ou seja, sem ocorrência do processo de hidrólise na existência de MnO_2 . Devido a estabilidade química e eletroquímica do cátodo de MnO_2 em solução alcalina de BH_4^- , pode-se usar separadores convencionais alcalinos em vez duma membrana de eletrólito de alto custo (por exemplo, a membrana Nafion) para construir pilhas DBFC, sem a preocupação com problemas decorrentes do efeito *crossover* [37].

O uso de catalisadores catódicos com tetrametóxiifenilporfirina de ferro e de cobalto (FeTMPP e CoTMPP) [39] foram testados e comparados com outros cátodos com platina, ouro e níquel suportados em carbono (Pt/C, Au/C Ni/C). Na ausência de borohidreto na solução, o catalisador Pt/C mostrou melhores resultados que o FeTMPP, e este melhor que o Au/C e o Ni/C. Na presença de borohidreto em solução, o composto FeTMPP mostrou melhores resultados relativamente à tolerância ao ião BH_4^- que a Pt, Ni e Au. Foi também analisado o uso de ftalocianina de cobalto (CoPc) [15], e comparado o desempenho face à Pt e Ag. Também as ftalocianinas metálicas [40], do tipo do composto carbono polipirrol de cobalto (Co-PPY-C) [41], se mostraram tolerantes ao borohidreto e com um bom desempenho. Assim, compostos macrocíclicos de metais de transição poderiam funcionar como catalisadores catódicos numa pilha DBFC, tal como a platina [15].

Trabalhos que envolvem a redução do H_2O_2 também têm importância neste panorama científico. Eletrodos de Pt [27, 29], FeTMPP e de sulfato de chumbo (PbSO_4) [42] foram uns dos materiais utilizados para o estudo da redução de H_2O_2 . Estes estudos abriram novas possibilidades o desenvolvimento de pilhas de combustível com um custo-benefício razoável [4].

A figura abaixo mostra um esquema para uma pilha de combustível com borohidreto, como combustível, em meio básico, e H_2O_2 como agente oxidante, em meio ácido. Assim como para este trabalho, onde foi utilizada a membrana Nafion N117, o esquema mostra a membrana separando os dois compartimentos, anódico e catódico:

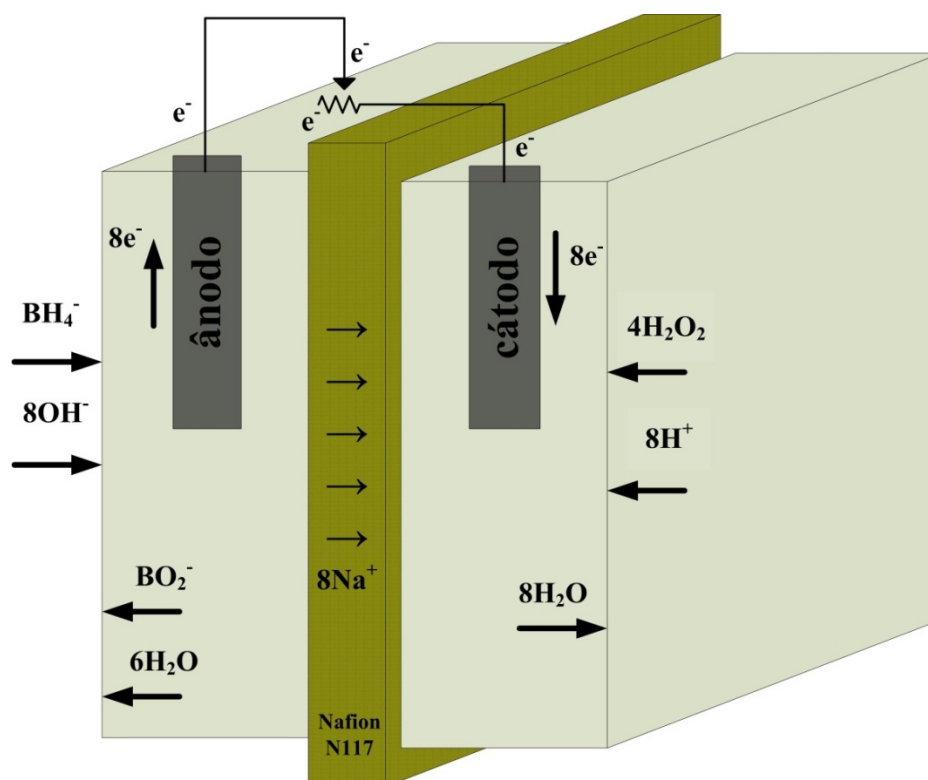


Figura 2.1 – Esquema de uma pilha de combustível do tipo DBFC.

2.3 – Azul da Prússia

O Azul da Prússia é um pigmento de cor azul escura, muito empregado em pintura, tingimento de tecidos e no processo de impressão fotográfica, conhecido como “blueprint”. O seu processo de produção pode libertar cianeto [43]. Cientificamente é conhecido pela fórmula molecular $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ e por vários nomes, tais como: ferrocianeto de ferro (III), ferrocianeto férrico, hexacianetoferrato (II) de ferro (III) e hexacianetoferrato férrico. E mais comumente identificado pela sigla PB. A figura ilustra sua fórmula molecular:

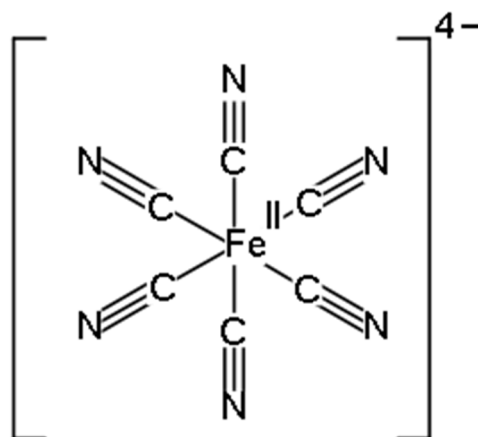


Figura 2.2 – Fórmula estrutural do Azul da Prússia.

Este pigmento começou a ser utilizado em 1704, mas no século XIX foi em grande parte substituído pelo azul de cobalto. É constituído por partículas muito pequenas, dificilmente visíveis ao microscópio. A sua origem é artificial e obtém-se com a mistura de uma solução de ferro (III) com uma solução de ferrocianeto de potássio, sendo esta reação muito usada em química analítica para a determinação de iões ferro (III) [44].

O químico e pintor alemão Heinrich Diesbach tentava produzir um pigmento vermelho, mas devido ao uso de uma porção impura de carbonato de potássio, o pigmento tornou-se azul. Esta porção contaminada foi cedida a Diesbach por Johann Conrad Dippel e ambos se mudaram para Paris onde trabalharam na receita do pigmento azul, e deram-lhe o nome de azul parisiense. A receita, que era um segredo de negócio tornou-se conhecida em 1724, quando químicos ingleses passaram a produzi-lo e vende-lo sob o nome de “Prussian Blue”, por ser o colorante empregado no tingimento dos tecidos dos uniformes militares prussianos [43].

O Azul da Prússia é o primeiro exemplo de composto de coordenação de origem não biológica e também de estrutura supramolecular. Esta é formada pela interação do ião complexo hexacianoferrato (II) com o ião ferro (III), formando-se uma estrutura cúbica onde os iões ferro (II) e ferro (III) ocupam os vértices e os ligantes cianeto as arestas [44].

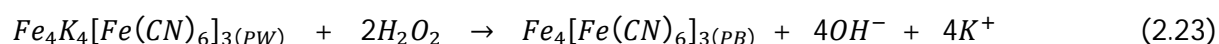
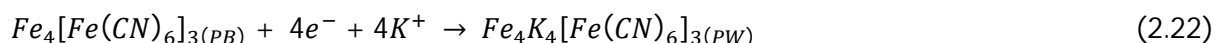
Os catalisadores pertencentes ao grupo da platina são muito eficientes para as reações de redução do peróxido de hidrogénio. Porém este tipo de catalisador tem as suas desvantagens, como promover em paralelo as reações de decomposição do H_2O_2 em oxigénio, o que causa uma diminuição da tensão da pilha bem como algumas dificuldades operacionais, para além de serem de alto custo. Para mitigar este problema, é imprescindível o estudo de novos catalisadores para a redução do H_2O_2 em meio ácido e que não comprometam o desempenho do sistema.

O Azul da Prússia apresenta várias aplicações eletroquímicas, em dispositivos eletrocromáticos, elétrodos de ião seletivo, dispositivos de armazenamento de carga, e como eletrocatalisadores. Muitos investigadores envolvidos no desenvolvimento de novos sensores para o H_2O_2 têm estudado as características do PB. Destas destaca-se o efeito catalisador para a redução do O_2 e do H_2O_2 , bem como a sua natureza zeolítica, com uma pilha unitária cúbica de $10,2 \text{ \AA}$ e o diâmetro do canal de cerca de $3,2 \text{ \AA}$, o que facilita a difusão das moléculas de O_2 e de H_2O_2 através da rede cristalina. Por este motivo, o PB é encarado como um catalisador tridimensional [7].

De acordo com Selvarani *et al.* [7], moléculas com peso molecular superiores ao do H_2O_2 não podem difundir-se através da rede cristalina do PB, fazendo deste um eletrocatalisador seletivo. Estes autores observaram que, a atividade catalítica do PB para a redução do H_2O_2 é cerca de 100 vezes superior àquela para o O_2 .

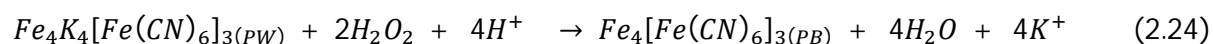
Apesar de existirem poucos estudos acerca do uso do Azul da Prússia como eletrocatalisador para a redução do H_2O_2 , o seu potencial é conhecido, bem como as suas propriedades redutoras, o que torna este composto atrativo no desenvolvimento de cátodos para pilhas do tipo DBFC [7].

Conhecido também como uma “enzima peroxidase artificial”, o PB tem sido reconhecido pela sua capacidade de catalisar a redução eletroquímica do H_2O_2 . Uma vez que o PB apresenta-se naturalmente insolúvel em água, a catálise da reação de redução pode ser de acordo com as equações abaixo [53]:



A forma reduzida do PB foi primeiramente demonstrado por Itaya *et al.* (1984), sendo referido como *Prussian White* (PW), ou seja, Branco da Prússia, o qual possui um efeito catalítico para a redução do O_2 e do H_2O_2 [7].

O valor do pH da solução de KCl (0,1 M), onde se dá a reação, exerce forte influência sobre o desempenho do elétrodo, onde se verificou que a corrente devida à redução do H_2O_2 aumentou gradualmente com a mudança negativa do valor do pH de 8 até 2, onde atingiu o máximo [53]. Devido ao meio ácido das condições reacionais, a equação 2.23 pode ser modificada para:



3. INFLUÊNCIAS NO DESEMPENHO DA PILHA DE COMBUSTÍVEL

Neste capítulo, as relações químicas e termodinâmicas que ocorrem num sistema de pilha de combustível serão abordadas de forma sintética, bem como as condições de operação que influenciam o desempenho do sistema. Variáveis como a temperatura, concentração, pressão e tipo e material de eletrodo serão abordados e analisados os seus papéis na otimização do desempenho das pilhas de combustível.

3.1 – Energia Livre de Gibbs e o Potencial de Nernst

O trabalho elétrico máximo (W_{el}) alcançado numa pilha de combustível com temperatura e pressão constante é identificado com a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) da reação eletroquímica [9]:

$$W_{el} = \Delta G = -nFE_0 \quad (3.1)$$

Nesta equação, o n é o número de eletrões libertados na reação, F é a constante de Faraday (96485,3 *coulombs mol⁻¹*), e E_0 é a força eletromotriz da pilha. Esta equação relaciona a força eletromotriz de uma pilha com a variação de energia de Gibbs da reação global. É uma das equações mais importantes da termodinâmica para sistemas eletroquímicos. Segue-se diretamente da primeira lei da termodinâmica, já que nF é o valor máximo de trabalho útil do sistema onde a reação ocorre. De acordo com a lei básica da termodinâmica este trabalho é igual a $-\Delta G$ [54].

Uma expressão fundamental para a caracterização de sistemas redox em condições de equilíbrio é a equação de Nernst. Esta equação permite o cálculo das atividades relativas das espécies em uma reação redox em função do potencial de eletrodo medido (E) e o potencial de redução padrão (E^0) para a metade da reação. Para a reação redox geral (escrita como uma redução),



a equação de Nernst toma a forma

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{(a_B)^\beta}{(a_A)^\alpha} \right] \quad (3.3)$$

onde R é a constante universal dos gases, com valor de $8,31447 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T é a temperatura em Kelvin (K) e a_B e a_A são as atividades iónicas do membros reduzido e oxidado na reação, respectivamente. A 25°C , o valor de (RT/F) é igual a 0,0257, e a equação 3.3 torna-se [54]:

$$E = E^0 - \frac{0,0257}{n} \ln \left[\frac{(a_B)^\beta}{(a_A)^\alpha} \right] \quad (3.4)$$

ou

$$E = E^0 - \frac{0,0592}{n} \log \left[\frac{(a_B)^\beta}{(a_A)^\alpha} \right] \quad (3.5)$$

No uso prático, é conveniente substituir as atividades na equação de Nernst por concentrações. Mas devido os valores de E^0 serem potenciais de redução padrão, não são apropriados quando os valores de concentrações são utilizados. Em vez disso, é proposto usar o potencial formal ($E^{0'}$), que é o potencial de semi-reação medido quando a razão de concentração ($[B]/[A]$) é unitário e a concentração de outras espécies da solução são especificadas. Estes valores fornecem correções para efeitos da atividade nas condições da pilha para as quais tenham sido medidos, e deve ser usado sempre que estiverem disponíveis. Substituindo E^0 e os termos de concentração para as atividades, e equação 3.5 torna-se [54]:

$$E = E^{0'} - \frac{0,0592}{n} \log \left(\frac{[B]^\beta}{[A]^\alpha} \right) \quad (3.6)$$

Os valores de E^0 para reações de eletrodo (ou de $E^{0'}$, quando os dados de atividade suficientemente fiáveis não estão disponíveis) estão listados em tabelas especiais. Ao usar tais tabelas, deve-se ter em mente que os valores de E^0 para reações envolvendo gases foram calculados para pressões parciais de 1 atm, o que em unidades do Sistema Internacional (SI), corresponde a 101 325 Pa (cerca de 0,1 Mpa) [55].

A equação de Nernst pode ser aplicada a cada uma das semi-reações na pilha de combustível, por sua vez, permitindo o cálculo de potenciais do cátodo e do ânodo em diferentes valores de concentrações. Os dois potenciais são então combinados (Eq. 2.15) para determinar o valor da tensão das pilhas de combustível.

A tabela seguinte mostra os valores da força eletromotriz e as temperaturas de operação de vários tipos de pilhas de combustível:

Tabela 3.1 – Força eletromotriz (E_0) para vários tipos de pilhas de combustível e suas temperaturas típicas de operação.

Temperatura (°C)	25	80	100	205	650	800	1100
Tipo de Pilha	DBFC	PEFC	AFC	PAFC	MCFC	SOFC	SOFC
E_0 (V)	1,64	1,17	1,16	1,14	1,03	0,99	0,91

Adaptado de Fuel Cell Handbook [9].

A tensão de circuito aberto de uma pilha é fortemente influenciada pelas concentrações dos reagentes. Assim, um desempenho ideal da pilha depende das reações eletroquímicas que ocorrem entre os diferentes combustíveis e a solução oxidante. Em pilhas de combustível de baixa temperatura (25 – 250 °C) requer-se o uso de eletrocatalisadores de metais nobres para alcançar boas taxas reacionais no ânodo e cátodo. Com as pilhas de combustível de alta temperatura (600 – 1000 °C), os requisitos para a catálise são em menor número e a quantidade de possíveis combustíveis aumenta. Embora ocorra o envenenamento dos elétrodos de metais nobres (sobretudo a platina) por monóxido de carbono em pilhas a baixa temperatura, nas que operam em altas temperaturas o monóxido de carbono é também consumido, sendo que catalisadores de metais não-nobres (como o níquel) podem também ser utilizados [9].

3.2 – Eficiência das Pilhas

A eficiência térmica de um dispositivo de conversão de combustível é definida como a razão entre a quantidade de energia útil produzida e a variação de entalpia, ΔH , entre os produtos e o fluxo de alimentação, conforme a equação abaixo:

$$\eta = \frac{\text{Energia útil}}{\Delta H} \quad (3.7)$$

As pilhas de combustível convertem energia química diretamente em energia elétrica. No caso ideal de um conversor eletroquímico, como uma pilha de combustível, a variação da energia livre de Gibbs padrão da reação está disponível como energia elétrica útil à temperatura de conversão. A eficiência ideal de uma pilha, operando reversivelmente, é dada a seguir:

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} \quad (3.8)$$

onde ΔH^0 é a variação de entalpia padrão e ΔG^0 é a variação da energia livre de Gibbs padrão. A eficiência mais utilizada de uma pilha de combustível é baseada na variação da energia livre padrão. Para uma pilha de combustível que tenha o H_2 como combustível e o O_2 como oxidante, a variação da energia livre da reação (ΔG_r^0) é dada a seguir:



temos que,

$$\Delta G_r^0 = G_{H_2O(l)}^0 - G_{H_2}^0 - \frac{1}{2} G_{O_2}^0 \quad (3.10)$$

onde a água, como produto, está no estado líquido. Sob condições padrão de 25°C e 1 atmosfera, a energia térmica ou entalpia (ΔH^0) da reação hidrogénio/oxigénio é 285,8 kJ mol⁻¹, e a energia livre disponível para o trabalho útil é 237,1 kJ mol⁻¹. Assim, a eficiência térmica de uma pilha de combustível ideal de funcionamento reversível com hidrogénio e oxigénio puro, em condições normais de temperatura e pressão, será [9]:

$$\eta_{ideal} = \frac{237,1}{285,8} = 0,83 \quad (3.11)$$

Para outras reações eletroquímicas, diferentes eficiências ideais são aplicadas. Para o caso específico deste trabalho que possui uma DBFC como objeto estudo, o quadro abaixo mostra as especificidades termodinâmicas para uma pilha de borohidreto, bem como sua eficiência ideal, maior que para uma PEMFC, como visto anteriormente:

Tabela 3.2 – Alguns dados termodinâmicos para uma DBFC e sua eficiência ideal.

DBFC	
Reação global da pilha	$BH_4^- + 2O_2 \rightarrow BO_2^- + 2H_2O$
ΔH^0 (kJ mol⁻¹)	-1392,26
ΔG^0 (kJ mol⁻¹)	-1267,56
Tensão teórica da pilha	$E_0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = 1,64 \text{ V}$
Eficiência ideal da pilha	$\eta = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = \mathbf{0,91}$

Para o caso da oxidação eletroquímica direta do carbono, o ΔG^0 é maior que o ΔH^0 , e consequentemente a eficiência ideal é ligeiramente superior que 100%, quando se usa esta definição para eficiência. A eficiência de uma pilha de combustível real é frequentemente expressa em termos da proporção da tensão do sistema operacional para a tensão da pilha ideal. A tensão da pilha real é menor que a tensão da pilha ideal devido às perdas associadas com o funcionamento e da pilha [9].

A tensão real da pilha é reduzida a partir de sua tensão ideal (isto é, a sua força eletromotriz, E_0) a vários tipos de perdas irreversíveis. Estas perdas são normalmente conhecidas como polarização ou sobretensão, entretanto apenas as perdas óhmicas realmente se comportam como resistências. Embora seja normal caracterizar todas as perdas na pilha como uma resistência equivalente, somente as perdas óhmicas têm tal comportamento, por definição. A perda óhmica depende apenas de: geometria das pilhas, materiais utilizados e da temperatura de operação. As outras perdas dependem fortemente das concentrações dos reagentes (e, portanto, da utilização do combustível) e, assim, estas perdas mudam no interior das pilhas operadas na utilização finita do combustível. Os fenómenos que contribuem para as perdas irreversíveis em uma pilha de combustível real são listados a seguir:

- *Perdas por Ativação*: estas resultam da energia de ativação das reações eletroquímicas ocorridas nos elétrodos.
- *Perdas Óhmicas*: são causadas pela resistência iónica no eletrólito, a resistência eletrónica nos elétrodos, nos coletores de corrente e interconectores.
- *Perdas por Transferência de Massa*: as perdas de concentração ocorrem quando a demanda pelos reagentes das semi-reações, que ocorrem em cada tipo de pilha de combustível, não é satisfeita. Assim esta perda só é importante quando uma densidade de corrente é muito alta, e, assim, a taxa de difusão do fluido através dos elétrodos porosos (estrutura dos elétrodos) para os sítios de reação não é alto suficiente e age como um gargalo para o processo, ou a concentração de um dos reagentes é muito baixa.

Os efeitos das perdas de eficiência na curva tensão-corrente são normalmente fáceis de serem ilustrados, especialmente para pilhas de baixa temperatura, conforme a figura abaixo:

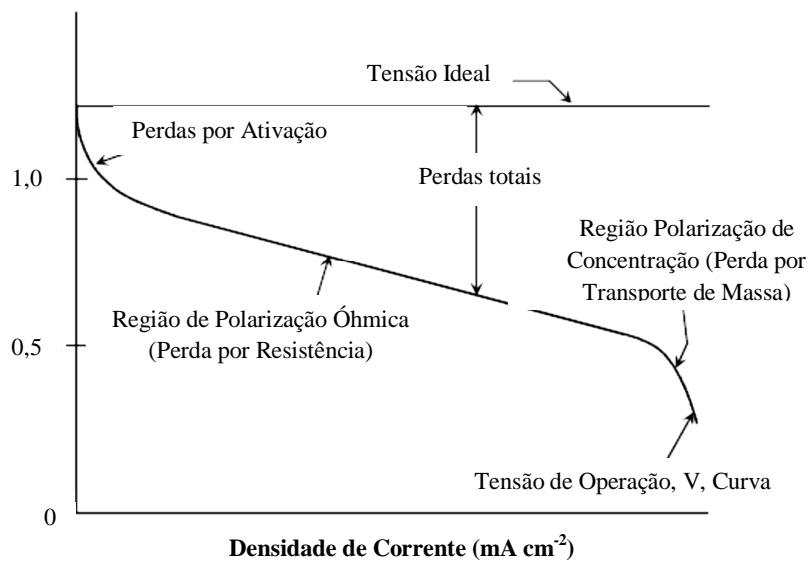


Figura 3.1 – Efeito da polarização na tensão real de uma pilha de combustível de H_2/O_2 .

As perdas por ativação são causadas pela cinética lenta das reações ocorridas nos elétrodos. Na verdade, estas perdas são o resultado das diferentes etapas de reações complexas na superfície dos elétrodos, as quais, cada uma possui sua própria velocidade de reação e energia de ativação. Normalmente, os parâmetros de cinética e energia de ativação de uma ou mais etapas controlam a queda de tensão em um determinado elétrodo. A equação de polarização para a perda por ativação de uma certa reação é a seguinte [9]:

$$\eta_{ativ} = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i}{i_0} \quad (3.12)$$

onde α é o coeficiente de transferência de carga da reação no elétrodo, i a densidade de corrente, e i_0 corresponde à densidade de corrente de troca.

Estas perdas derivam-se da necessidade de quebrar as ligações das substâncias envolvidas nas semi-reações de oxidação e redução, no ânodo e cátodo, respectivamente. Parte da energia disponível é empregada para impulsionar estes processos, especialmente no cátodo, devido à sua cinética mais lenta. É este elétrodo onde as perdas por ativação são mais elevadas [57].

A equação 3.12 é similar a expressão para a Lei de Ohm, a qual descreve a perda por ativação como uma função da densidade de corrente. Isto é conhecido como a relação de Tafel (processo controlado totalmente por transferência de carga em que a corrente progressiva é muito maior ou menor que a

corrente regressiva), onde o termo RT/anF é mais elevado para as reações mais lentas e a densidade de corrente i_0 exibe a tendência oposta [57].

De forma geral, as perdas por ativação dependem da temperatura, pressão e catalisador empregados para promover as reações. Todos estes parâmetros afetam a i_0 significativamente [57].

Processos que envolvem absorção das espécies dos reagentes, transferência de eletrões através da dupla camada, dessorção de espécies dos produtos, bem como a natureza da superfície do eletrodo, contribuem para aumentar as perdas por ativação [9].

As perdas óhmicas ocorrem principalmente devido à resistência ao fluxo de iões no eletrólito e à resistência ao fluxo de eletrões através dos eletrodos. As perdas através do eletrólito podem ser reduzidas, diminuindo o afastamento dos eletrodos e aumentando a condutibilidade iónica do eletrólito. Como os eletrodos e o eletrólito na pilha obedecem a lei de Ohm, as perdas óhmicas podem ser expressas pela seguinte equação [9]:

$$\eta_{ohm} = iR \quad (3.13)$$

onde i é a corrente que flui através da pilha e R é a resistência óhmica total da pilha, que inclui as resistências eletrónicas, iónicas e de contacto, segundo a equação abaixo:

$$R = R_{eletrónica} + R_{iónica} + R_{contacto} \quad (3.14)$$

Qualquer componente da Eq. 3.14 pode sobressair na resistência óhmica final, dependendo do tipo de pilha. A resistência óhmica é normalizada pela área útil da pilha, a qual é chamada de resistência da área específica (RAE). A RAE é influenciada pela geometria da pilha, material e modo de fabricação. Uma vez que as propriedades dos materiais mudam com a temperatura, para as pilhas de alta temperatura, onde a polarização óhmica normalmente é predominante, a RAE é considerada um parâmetro importante para a análise do desempenho da pilha [9].

As perdas de eficiência causadas pela transferência de massa são o resultado do consumo dos reagentes no eletrodo pelas reações eletroquímicas. Um fator que contribui para aumentar as perdas por transporte de massa é a diluição dos reagentes pelo produto, quando as taxas de transporte de massa finitas limitam a alimentação de novo reagente e a retirada dos produtos. Em baixas densidades

de corrente e altos volumes de reagentes, as perdas por transporte de massa não são significativas, embora em condições de operação prática, com altas densidades de corrente e altas concentrações de combustível, como normalmente uma pilha funciona, as perdas no sistema poderão ser relevantes.

A equação das perdas por transporte de massa (ou polarização de concentração) é dada a seguir [9]:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (3.15)$$

onde i_L é densidade de corrente medida para uma taxa máxima em que um reagente pode ser fornecido ao eléctrodo, conhecida como corrente limite. Para o caso destas perdas, assume-se um transporte controlado por difusão.

A combinação dos efeitos das perdas para uma dada pilha de combustível pode ser expressa pela soma das polarizações por ativação e concentração em cada eléctrodo (equações 3.16 e 3.17), o qual é considerado como um efeito cumulativo de perdas. Tal efeito é o deslocamento do potencial do eléctrodo para um novo valor ($V_{elétrodo}$), de acordo com a equação 3.18 [9]:

$$\eta_{ânodo} = \eta_{ativ,a} + \eta_{conc,a} \quad (3.16)$$

$$\eta_{cátodo} = \eta_{ativ,c} + \eta_{conc,c} \quad (3.17)$$

$$V_{elétrodo} = E_{elétrodo} \pm |\eta_{elétrodo}| \quad (3.18)$$

Assim, o novo valor da tensão da pilha é dado pelas equações 3.19 e 3.20, onde inclui a contribuição dos potenciais do ânodo e cátodo e das perdas óhmicas.

$$V_{pilha} = V_{cátodo} - V_{ânodo} - iR \quad (3.19)$$

$$V_{pilha} = \Delta E_e - |\eta_{cátodo}| - |\eta_{ânodo}| - iR \quad (3.20)$$

Onde $\Delta E_e = E_{cátodo} - E_{ânodo}$. Esta equação mostra que o fluxo de corrente na pilha de combustível resulta na diminuição da tensão da pilha, devido às perdas pelo eléctrodo e pela polarização óhmica [9].

É possível melhorar o desempenho de uma pilha de combustível alterando seus parâmetros de operação, como por exemplo, aumentando os valores de temperatura e pressão no funcionamento, muito embora à custa de se poder causar problemas com a estabilidade e durabilidade dos componentes da pilha [9].

3.3 – Parâmetros de Operação

A eficiência das pilhas de combustível é afetada por variáveis de operação (temperatura, composição e utilização dos reagentes, densidade de corrente, pressão), pelo projeto de fabricação da pilha, entre outros fatores, dentro os quais estão as impurezas, que são produtos do funcionamento e o tempo de vida útil, que influenciam o valor da tensão da pilha de combustível e o grau das polarizações.

Os parâmetros de operação são comuns aos diferentes tipos de pilhas e influenciam de forma direta ou indireta a tensão do sistema. Em seguida listam-se os parâmetros mais comuns de forma resumida:

3.3.1 – Temperatura e Pressão

Estes dois parâmetros influenciam diretamente a tensão real da pilha, bem como o desempenho e a eficiência na conversão da energia química em elétrica, e podem ser analisados pela energia livre de Gibbs. Considerando que geralmente os sistemas de obtenção de energia elétrica a partir de pilhas de combustível operam a pressões constantes, o efeito da pressão no desempenho da pilha não é em geral objeto de estudo.

Como já foi visto anteriormente, algumas pilhas de combustível são dependentes do uso de altas temperaturas para poderem alcançar seus valores da força eletromotriz. Outras operam a temperaturas menores, incluindo a temperatura ambiente. Porém, todas têm os seus desempenhos influenciados pelo aumento ou diminuição da temperatura. A equação abaixo mostra a influência na tensão da pilha com a variação da temperatura a pressão constante, que se traduz numa variação de entropia do sistema [9]:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta S}{nF} \quad (3.21)$$

A variação da temperatura influencia a cinética das reações dos elétrodos, dado o impacto da energia de ativação em cada etapa reacional. Também causa impacto na resistência do sistema, mas a resposta à variação da temperatura depende do tipo de material que compõe a pilha e, sendo assim, terá um comportamento diferente para cada tipo de pilha de combustível.

3.3.2 – *Reagentes*

A utilização e concentração dos reagentes tem grande influência no desempenho da pilha, bem como o poder de redução e oxidação das soluções anódica e catódica, respectivamente. A eficiência de utilização dos reagentes proporciona melhores valores para a tensão da pilha. A concentração dos reagentes também influencia de forma direta a eficiência das pilhas de combustível, uma vez que proporcionam maiores ou menores mobilidades dos iões e consequentemente a transferência de massa [9].

3.3.3 – *Densidade de Corrente*

A variação na densidade de corrente está diretamente ligada aos tipos de perdas já mencionadas na seção 3.2 deste trabalho. Para exemplificar melhor, a influência deste parâmetro na eficiência da pilha de combustível é mostrada abaixo num gráfico típico de análise de comportamento das pilhas. A figura mostra a relação da densidade de corrente com a tensão da pilha, e também da densidade de corrente com a potência específica produzida.

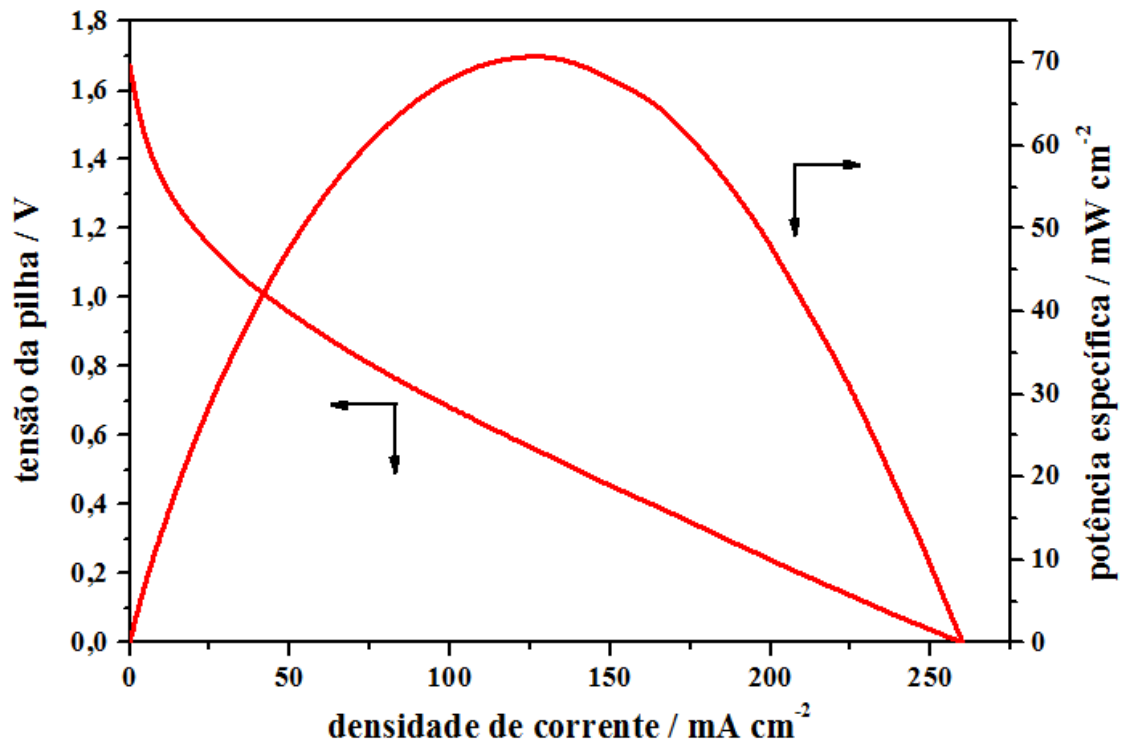


Figura 3.2 – Exemplificação das relações entre a densidade de corrente com a tensão da pilha e densidade de energia. As setas indicam para que eixos devem ser feitas as leituras de cada curva.

De acordo com a figura 3.2, que mostra uma representação simplificada de como as perdas por ativação, ôhmicas e por concentração são influenciadas pela variação da densidade de corrente. Ao início das curvas, quando se tem valores baixos de densidade de corrente, as perdas por ativação provocam uma cinética das reações mais lenta, e diminuição da tensão da pilha. Quando ocorre o aumento da densidade de corrente, ocorre uma resistência à transferência de massa nos reagentes para os sítios onde ocorrem as reações, causando desta forma uma perda por concentração, o que causa uma perda na eficiência dos reagentes [9]. Uma perda de eficiência da pilha ocorre também quando há um aumento das sobretensões, em virtude do aumento da densidade de corrente, ocasionando uma queda do potencial do eletrodo (cátodo).

Outra perda relacionada com a densidade de corrente é a perda ôhmica, a qual é expressa na equação (3.13), onde é evidente que as perdas ôhmicas são uma função direta da corrente.

A exemplificação do gráfico pela figura 3.2 mostra os principais parâmetros de estudo de uma pilha de combustível e a partir destas curvas pode-se escolher o melhor ponto de operação do sistema. A escolha do ponto de operação é normalmente feita pelo lado esquerdo do pico da potência específica, o qual corresponde a um intervalo entre um baixo custo operacional (tensão alta / baixa densidade de corrente) e baixo custo de capital (tensão baixa / alta densidade de corrente). A escolha do ponto de pico máximo da potência específica seria a opção mais assertiva, porém a operação no pico de maior

potência específica significa operar com tensões mais baixas ou uma menor eficiência de operação da pilha [9].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A atividade laboratorial deste trabalho foi dividida em duas partes. A primeira consistiu no estudo dos efeitos das concentrações da solução anódica ($\text{NaBH}_4 + \text{NaOH}$) e das concentrações da solução catódica ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HCl}$), e posteriormente o efeito da temperatura no desempenho da pilha. A segunda parte foi o estudo do revestimento de Azul da Prússia (PB) no eletrodo de platina do lado do cátodo relativamente aos efeitos das concentrações da solução catódica e também da temperatura.

Para um estudo comparativo com outros trabalhos nesta área, a temperatura de operação da pilha foi de 25°C em todas as experiências, com exceção dos ensaios para estudo do efeito da temperatura.

A pilha usada neste estudo é apresentada na figura 4.1. A pilha foi feita com Polimetil-metacrilato (PMMA), um material termoplástico, rígido e incolor, considerado de boa qualidade pela sua facilidade de adquirir formas, leveza e alta resistência. Possui dois compartimentos, sendo possível sua utilização com apenas uma solução combustível ou com duas soluções separadas por uma membrana de troca iónica. Neste trabalho foi utilizada uma membrana para separar as duas soluções. Para finalizar a montagem da pilha, usam-se duas borrachas de vedação para cada lado da membrana e, finalmente apertam-se os quatro parafusos.



Figura 4.1 – Pilha usada para as experiências.

4.1 – Montagem da Pilha

O processo de montagem da pilha foi rápido e fácil, facilitando no trabalho para cada ensaio realizado. Para cada ensaio estudado eram preparadas novas soluções, a fim de atenuar o efeito da reação de hidrólise do ião borohidreto (Eq. 2.4) e da decomposição da água oxigenada (Eq. 2.17).

4.1.1 – Solução Anódica

Esta solução consiste na preparação do combustível, o agente redutor, NaBH_4 (Panreac, 96 wt.%), numa solução alcalina de NaOH (Analar NORMAPUR, VWR, 99 wt.%). Após a preparação da solução alcalina, à concentração desejada para cada ensaio, o NaBH_4 era pesado e dissolvido em 100 ml desta solução. Após a homogeneização eram colocados 70 ml no compartimento anódico (esquerdo, de acordo com o modo tradicional de fazer a representação das pilhas) da pilha.

4.1.2 – Solução Catódica

Para o preparo desta solução foi utilizado como agente oxidante na pilha H_2O_2 (MERCK, 35 % w/v) e uma solução ácida de HCl (Carlo Erba, 37 wt.%). Assim como para a solução anódica, esta era preparada e homogeneizada para posteriormente serem colocados 70 ml no compartimento catódico (lado direito) da pilha. Todas as soluções foram preparadas com água desionizada (Elix 3 Milipore). Este procedimento era feito imediatamente antes dos ensaios experimentais.

4.1.3 – Membrana

A membrana utilizada em todo o trabalho foi a Nafion N117, da DuPont (Wilmington, DE). Foi usada para a separação das duas soluções, sendo uma membrana do tipo permutadora de catiões, neste caso, do Na^+ , proveniente do lado esquerdo da pilha (compartimento anódico), e no sentido do lado direito do sistema. A área da membrana para as trocas iónicas é de 30 cm^2 . Antes de cada ensaio a membrana era deixada durante 24 horas em solução de 1M de NaOH , sendo posteriormente lavada com água desionizada. A figura 4.2 mostra a membrana.

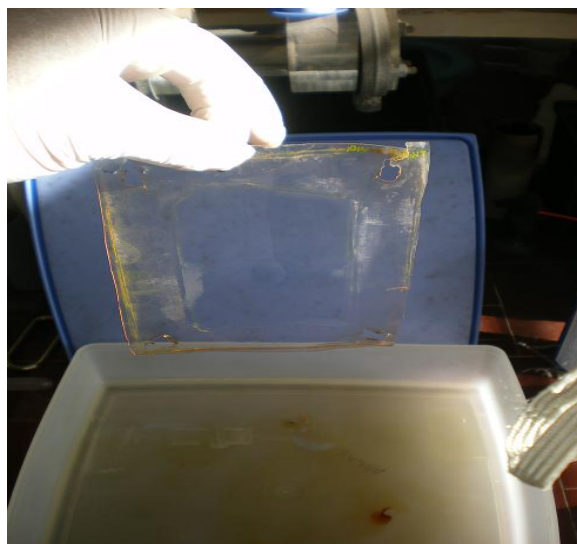


Figura 4.2 – Membrana Nafion N117.

4.1.4 – Eléttodos

Para a primeira parte do trabalho experimental foram utilizados eléctrodos comerciais de platina, em chapa. Os eléctrodos são Metrohm 6.0305.100 e possuem uma área superficial de 1 cm². Nesta parte do trabalho, onde foram estudados o efeito da concentração das soluções e o efeito da temperatura, os eléctrodos foram ambos de platina, com ânodo e cátodo idênticos. O eléctrodo de referência utilizado foi de calomelanos² (SCE) Metrohm 6.0701.100, o qual foi usado para medir os potenciais dos pólos associados com a descarga da pilha. Os eléctrodos utilizados são mostrados na figura seguinte.

² Este tipo de eléctrodo é de fácil preparação e mais utilizado em estudos fundamentais, onde impera a regra de que não é utilizado em sistemas com soluções que contenham os mesmos iões do eléctrodo.



Figura 4.3 – Eléctrodo cátodo (a); eléctrodo de referência (b); e eléctrodo ânodo (c).

Na segunda parte dos trabalhos experimentais estudou-se o efeito do revestimento do filme de Azul da Prússia (PB) no eléctrodo de platina do lado do cátodo. O PB é utilizado para melhorar o desempenho da pilha, facilitando o processo de eletrorredução do H_2O_2 . Como explicado anteriormente, o PB atua como mediador eletroquímico, facilitando o processo de transferência de carga na redução do H_2O_2 . Nesta fase foram analisados os parâmetros das concentrações do agente oxidante e da solução ácida, bem como o efeito da temperatura na pilha.

O filme de PB que reveste a placa de platina do eléctrodo cátodo foi obtido por eletrodeposição a partir de uma solução aquosa de 0.02 M de HCl + 0.02 M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Analar NORMAPUR, VWR, 99.2 wt.%) e outra com 0.02 M de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, (MERCK, 99 wt.%). O procedimento consistiu em manter sob agitação constante 25 ml da solução de ferricianeto de potássio e adicionou-se 25 ml da solução de HCl + $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, de forma lenta. A agitação foi mantida por 15 minutos. Neste intervalo de tempo introduziu-se o cátodo e um eléctrodo auxiliar também de platina, juntamente com o eléctrodo de referência. Foi aplicada uma corrente negativa de $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, durante 3 minutos. Observou-se um potencial no eléctrodo a ser revestido de 0,83 V, no início do procedimento, e 0,70 V após a deposição do filme de PB. Após os 3 minutos, retirou-se o eléctrodo depositado e foi lavado com solução de HCl 1.0 M para retirar impurezas. Foi colocado num suporte para secar e utilizado no dia seguinte. As figuras abaixo mostram (a), procedimento de agitação e deposição do filme PB e (b), o cátodo revestido de Azul da Prússia e eléctrodo auxiliar a secarem.

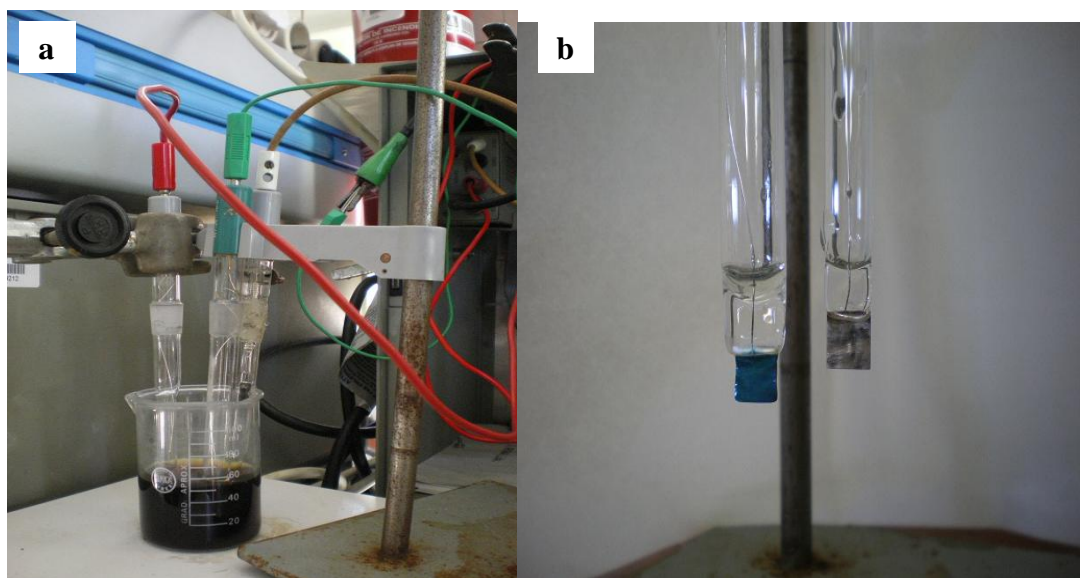


Figura 4.4 – (a) Processo de eletrodeposição do filme PB; (b) Cátodo revestido com PB e eléctrodo auxiliar.

As imagens abaixo mostram as superfícies dos eléctrodos a partir de um microscópio electrónico de varrimento. As imagens *a* e *b* mostram a superfície do eléctrodo de Pt antes da deposição, enquanto as imagens *c* e *d* mostram a superfície do eléctrodo com o filme de PB.

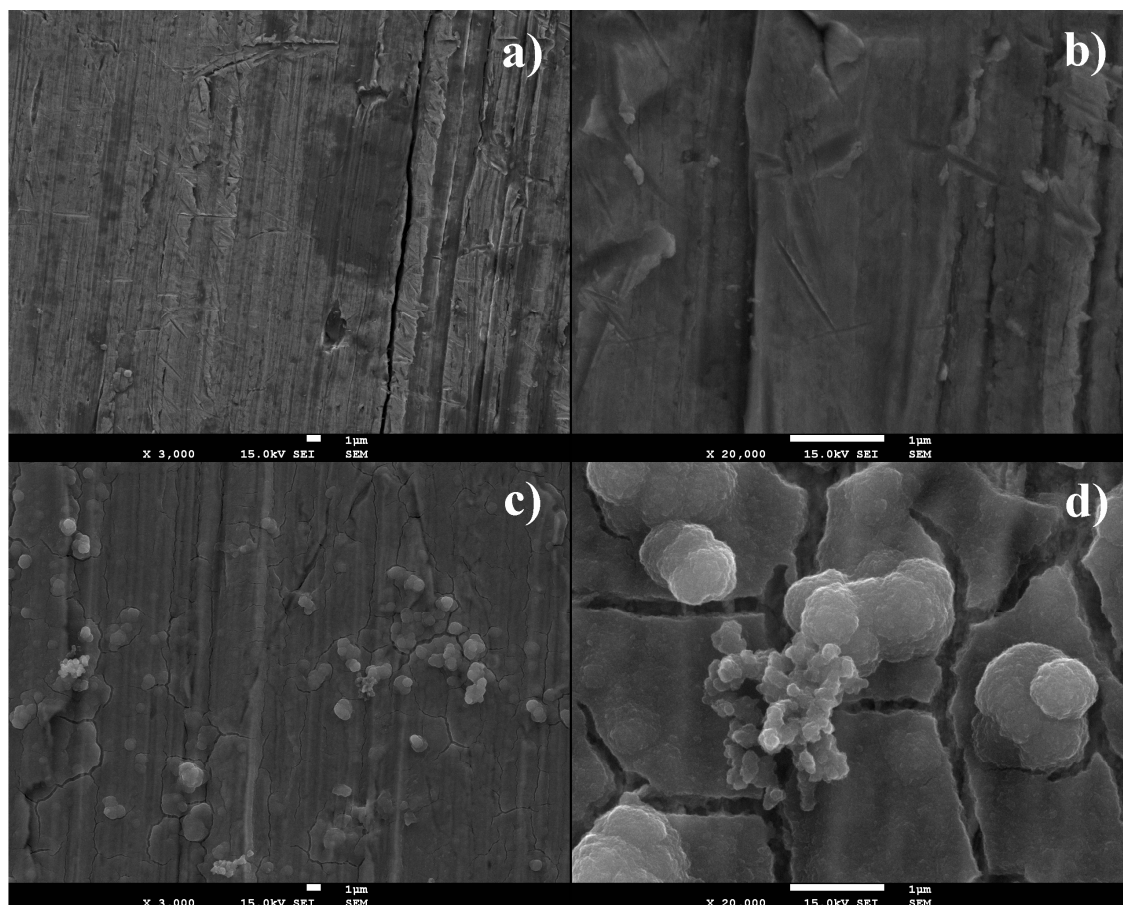


Figura 4.5 – Micrografias SEM do eletrodo de Pt com ampliações de a) x3000 e b) x20000; e do eletrodo de PB/Pt com c) x3000 e d) x20000.

4.1.5 – Sistema pilha-potenciostato-computador

Após a preparação dos componentes da DBFC, fez-se a sua montagem, ligando-se os eletrodos aos terminais do potenciostato PAR 273A EG&G (Princeton Applied Research, Inc.), controlado pelo programa de computador PowerSUITE. Neste ensaio, o potenciostato controla a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, e lê a corrente correspondente que passa no circuito. Para se impor uma diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo da pilha, foi necessário curtocircuitar o cátodo, ligado à saída para o eletrodo auxiliar, com a saída do potenciostato para um eletrodo de referência. Desse modo, consegue-se impor um potencial estável, registrando-se a corrente elétrica que circula entre o eletrodo de trabalho (ânodo) e um eletrodo auxiliar (cátodo). As informações da corrente, bem como dos potenciais impostos são registradas no computador ao longo do tempo, obtendo-se as curvas de polarização da pilha. Através destas, determina-se as curvas de potência específica correspondentes. As imagens abaixo mostram a pilha montada e em operação, e o sistema pilha-potenciostato-computador.

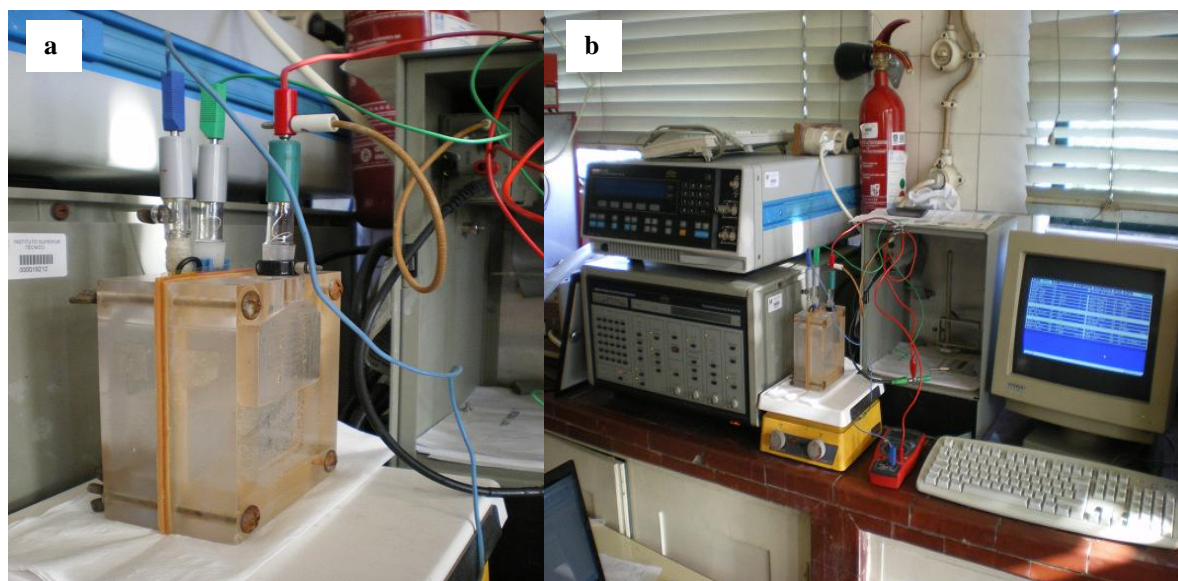


Figura 4.6 – (a) DBFC em operação; (b) Sistema operacional com o potenciômetro e computador.

Para as experiências que analisaram o efeito da temperatura foi utilizado um banho termostático (ULTRATERM 6000383 P-Selecta), verificando-se o valor da temperatura no interior da pilha com o auxílio de um termómetro. A figura 4.6 ilustra o sistema para controlo da temperatura.

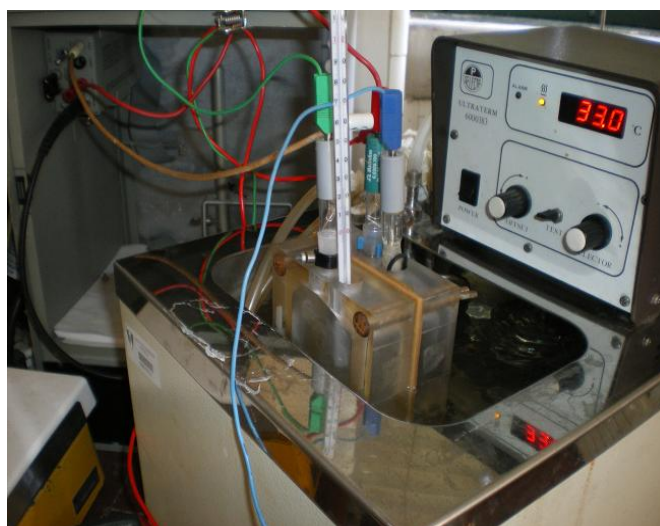


Figura 4.7 – Sistema com banho termostático para controlo da temperatura na pilha.

Para todas as experiências analisadas, pôde-se verificar e registar os valores que condicionam o desempenho de uma DBFC, sendo eles: a tensão de circuito aberto (V), a potência específica máxima (mW cm^{-2}), a tensão da pilha para a densidade máxima de potência (V), e a densidade de corrente para o pico da densidade máxima de potência (mA cm^{-2}).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os trabalhos publicados sobre DBFC's, referentes aos estudos dos parâmetros que condicionam o desempenho da pilha, visam definir as melhores condições de operação, procurando um aumento da potência específica da pilha. Esta é uma característica comum entre às pilhas que utilizam o NaBH_4 em solução alcalina como combustível. O planeamento deste trabalho foi orientado para verificar os efeitos de tais condições de operação do sistema, com as suas variações possíveis, a fim de determinar as melhores variantes do processo.

Para isso, a parte experimental foi dividida em baterias de ensaios experimentais, onde cada variável foi analisada ao fim de cada série de ensaios e antes de dar início ao estudo de outra variável. Sendo assim, as baterias de ensaios foram divididas e postas na seguinte ordem:

1ª Bateria: Efeito da concentração do NaBH_4

Foram analisadas as concentrações de 0,25 M; 0,5 M; 1,0 M; 1,5 M e 2,0 M.

2ª Bateria: Efeito da concentração do NaOH

Foram analisadas as concentrações de 1,0 M; 2,0 M; 4,0 M; 6,0 M e 8,0 M.

3ª Bateria: Efeito da concentração do H_2O_2

Foram analisadas as concentrações de 1,25 M; 1,9 M; 2,5 M; 3,0 M; 4,0 M; 5,0 M e 6,0 M.

4ª Bateria: Efeito da concentração do HCl

Foram analisadas as concentrações de 0,5 M; 0,7 M; 1,0 M; 1,5 M e 2,0 M.

5ª Bateria: Efeito da temperatura de operação

Foram analisadas as temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C, 55°C e 65°C.

6ª Bateria: Efeito da concentração do H_2O_2 (cátodo PB/Pt)

Foram analisadas as concentrações de 1,25 M; 1,9 M; 2,5 M; 3,0 M; 4,0 M; 5,0 M e 6,0 M.

7ª Bateria: Efeito da concentração do HCl (cátodo PB/Pt)

Foram analisadas as concentrações de 0,5 M; 0,7 M; 1,0 M; 1,5 M e 2,0 M.

8ª Bateria: Efeito da temperatura de operação (cátodo PB/Pt)

Foram analisadas as temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C, 55°C e 65°C.

Para a obtenção das curvas de polarização das pilhas (tensão da pilha x densidade de corrente), os dados necessários foram obtidos a partir dos valores de corrente gerada no sistema, controlado pelo potencióstato e lido no computador. Para cada valor de tensão aplicado à pilha durante o funcionamento era gerado um valor de corrente. Com estes dados, impostos e lidos, foi possível a construção da curva de polarização para os diferentes resultados deste trabalho. A curva para a potência específica foi obtida a partir do produto entre a densidade de corrente e a tensão imposta, para cada ponto da curva. Assim, esta curva é lida nos gráficos com os eixos da densidade de corrente e o eixo da potência específica.

5.1 – 1ª Parte: DBFC com cátodo de platina

5.1.1 – Efeito da concentração do combustível – Borohidreto de Sódio + Hidróxido de Sódio

A potência específica pode ser aumentada no desempenho da pilha com o aumento do potencial do ânodo (torna-se mais negativo), que por sua vez, é melhorado com o aumento da atividade iónica do BH_4^- e com o aumento da concentração das soluções de NaBH_4 . Mas tal procedimento proporciona também o *crossover* do ião BH_4^- e a hidrólise da solução, causando perda do combustível e uma diminuição da potência específica. Como se verifica na figura 5.1, a concentração de 1,0 M apresentou um melhor resultado que a concentração de 1,5 M de NaBH_4 (em termos do valor da potência específica), tal comportamento pode ser associado ao processo do efeito *crossover* do combustível, que aumenta com o aumento das concentrações das soluções, porém quando utilizou-se uma concentração de 2,0 M para o combustível, não foi observado o mesmo comportamento, e sim, um aumento do valor da potência específica. A viscosidade da solução anódica pode aumentar com o aumento das concentrações dos iões BH_4^- , porém um aumento da viscosidade será maior se aumentar também a concentração do NaOH . Como para este ensaio, só houve a variação da concentração do NaBH_4 , possivelmente um pequeno aumento na viscosidade da solução tornou mais lento o fluxo de iões Na^+ no eletrólito, e causando um aumento da resistência óhmica no desempenho da pilha. Li *et al.* [34] concluíram que com o aumento da concentração do NaBH_4 , na solução anódica, aumentou consistentemente a viscosidade.

O comportamento da eletroxidação do ião borohidreto na superfície catalítica depende da concentração do NaBH_4 [34, 45, 47, 52]. Com o aumento excessivo da concentração do combustível pode ocorrer uma queda no valor da tensão da pilha. Esta queda é devido ao efeito *crossover*, a

passagem do combustível para o lado do cátodo, o qual prejudica o desempenho do cátodo [32, 46, 47, 49]. O processo de geração de hidrogénio, como uma reação paralela no funcionamento da pilha, faz com que haja uma perda da eficiência do combustível, atingindo valores mais baixos da potência específica. A taxa de reação de geração de hidrogénio aumenta com a diminuição da concentração do NaBH_4 [48]. Pinto *et al.* [48] estudaram a taxa de reação de geração de hidrogénio a partir das curvas obtidas com duas concentrações diferentes de NaBH_4 , e a taxa de reação foi um pouco menor para a maior concentração de borohidreto (20%), isto é, provavelmente devido ao facto de que, para este nível de concentração, como o produto da reação, eventualmente NaBO_2 excede seu limite de solubilidade e precipita fora da solução, assim este sólido pode bloquear centros catalíticos, afetando a taxa de geração de H_2 . A hidrólise do NaBH_4 é catalisada pelo próprio eletrodo de platina, o que leva a algumas perdas de hidrogénio pelos iões BH_4^- [51].

De acordo com a figura 5.1, o aumento da potência específica na pilha é quase independente para as concentrações de 0,25 M e 0,50 M, não ocorrendo melhoria no desempenho da pilha. A concentração de 1,0 M alcançou melhor valor de potência específica que a concentração de 1,5 M, devido à perda na eficiência do combustível causado pelo processo de hidrólise do borohidreto. Nas condições de operação testadas, a pilha alcançou o melhor resultado para o efeito da concentração do NaBH_4 a 2,0 M, com uma potência específica de 71 mW cm^{-2} , densidade de corrente de 129 mA cm^{-2} e uma tensão da pilha de 0,55 V. Nos ensaios posteriores, se usará uma concentração de 1,0 M de NaBH_4 , visto que em termos de custo de combustível é mais rentável utilizar na pilha uma solução com concentração de 1,0 M, que possui uma potência específica próxima da de 2,0 M.

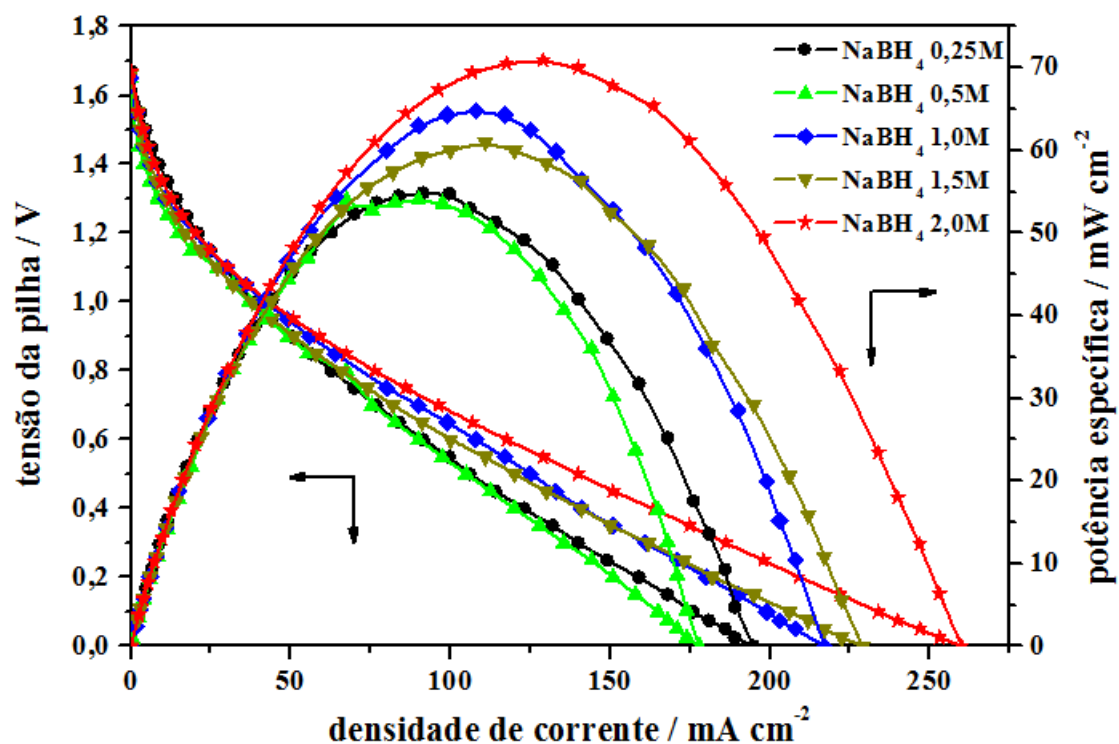


Figura 5.1 – Efeito da concentração do NaBH_4 na densidade de corrente e na potência específica da DBFC, a 25°C . Ensaios realizados em 1 M NaOH ; $2,5\text{ M H}_2\text{O}_2$; $0,7\text{ M HCl}$.

Tabela 5.1 – Efeito da concentração do NaBH_4 no desempenho da pilha $\text{Pt} \mid \text{NaBH}_4, \text{NaOH} \parallel \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}_2 \mid \text{Pt}$ a 25°C .

	Concentração de NaBH_4 / M				
	0,25	0,5	1,0	1,5	2,0
Tensão de circuito aberto (V)	1,67	1,65	1,65	1,66	1,67
Densidade de corrente de curto-circuito (mA cm^{-2})	195	178	217	212	240
Pico da potência específica (mW cm^{-2})	55	54	65	61	71
Tensão no pico da potência específica (V)	0,60	0,60	0,60	0,55	0,55
Densidade de corrente no pico da potência específica (mA cm^{-2})	91	90	108	111	129

De seguida testou-se o efeito da concentração do NaOH no desempenho da pilha. De acordo com a figura 5.2, há um aumento no pico da potência específica conforme ocorre um acréscimo na concentração do NaOH. Isso se deve ao fato que ocorre um aumento na condutibilidade da solução e melhoria da atividade iónica do ião Na^+ . Verifica-se este aumento nas concentrações de 1,0 M até 8,0 M, com picos de 65 mW cm^{-2} e 82 mW cm^{-2} respetivamente.

No entanto, a partir dos 4,0 M, o aumento do desempenho da pilha não é significativo, devido uma menor capacidade de movimentação do Na^+ , uma vez que aumenta a viscosidade da solução [19]. Por outro lado, apesar de contribuir ligeiramente para o aumento da condutibilidade da solução, pode desfavorecer a reação no cátodo [49]. Geralmente a tensão da pilha não é muito influenciada pela concentração de NaOH, mas resultados experimentais mostraram que a polarização da pilha aumentou devido a uma concentração alta de NaOH, a qual reduziu a mobilidade do Na^+ [34].

Em resumo, verifica-se que há um aumento de 20% no valor da potência específica quando aumentamos os valores das concentrações de NaOH de 1,0 M a 4,0 M. Entretanto, este aumento não é linear quando se utiliza concentrações de 6,0 M e 8,0 M, indicando que a viscosidade da solução diminui a transferência de massa, o que afeta o desempenho da pilha.

Ainda assim, alcançaram-se os melhores resultados para a concentração de 8,0 M de NaOH, com uma potência específica a 82 mW cm^{-2} , a 0,60 V de tensão da pilha e com uma densidade de corrente de 137 mA cm^{-2} . Porém, foi considerado como melhor desempenho, a concentração de 4,0 M, uma vez que é utilizada metade da quantidade de NaOH, com uma potência específica bem próxima. A tabela 5.2 apresenta os valores obtidos para cada concentração de NaOH testada.

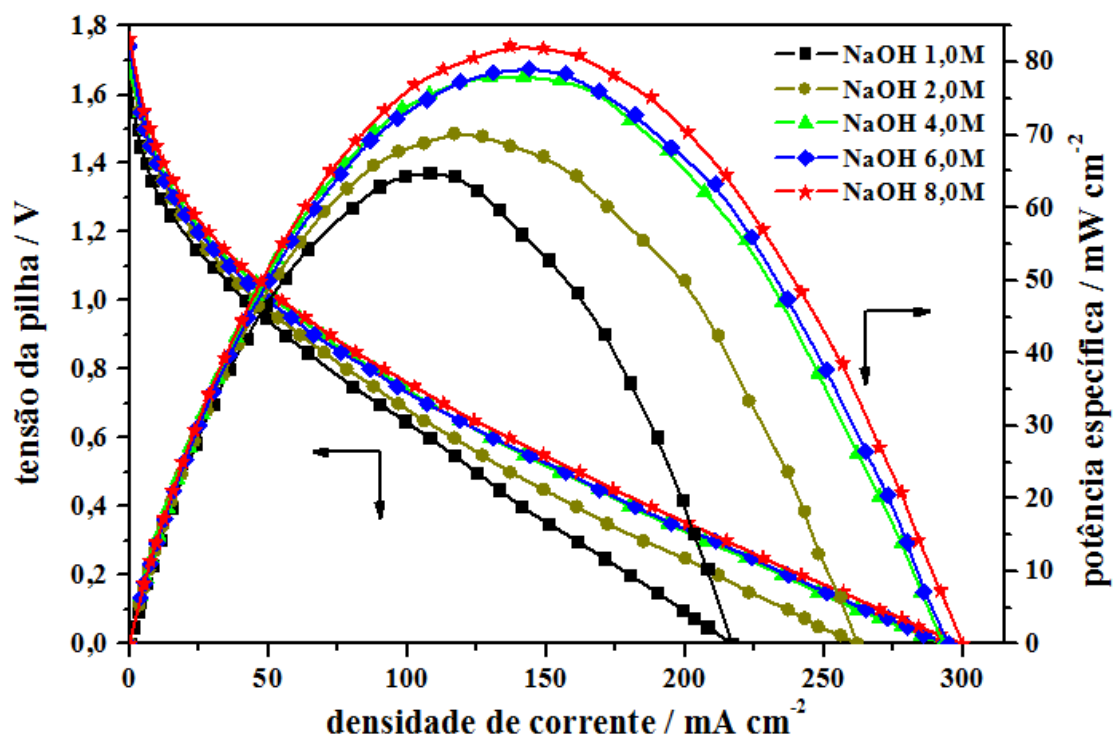


Figura 5.2 – Efeito da concentração do NaOH na densidade de corrente e na potência específica da DBFC, a 25°C. Ensaio realizado em 1 M NaBH₄; 2,5 M H₂O₂; 0,7 M HCl.

Tabela 5.2 – Efeito da concentração de NaOH no desempenho da pilha Pt | NaBH₄, NaOH || HCl, H₂O₂ | Pt a 25 °C.

	Concentração de NaOH / M				
	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Tensão de circuito aberto (V)	1,65	1,67	1,67	1,74	1,76
Densidade de corrente de curto-circuito (mA cm ⁻²)	217	262	293	295	300
Pico da potência específica (mW cm ⁻²)	65	70	78	79	82
Tensão no pico da potência específica (V)	0,60	0,60	0,55	0,55	0,60
Densidade de corrente no pico da potência específica (mA cm ⁻²)	108	117	142	144	137

5.1.2 – Efeito da concentração do oxidante – Peróxido de Hidrogénio + Ácido Clorídrico

O estudo do efeito da concentração do oxidante H_2O_2 no desempenho da pilha mostrou que, há um aumento no pico da potência específica, à medida que se eleva a concentração das soluções. Na figura 5.3 ocorre um aumento expressivo no valor da potência específica quando se utilizam soluções de 1,25 M até 6,0 M. De acordo com a equação do potencial no cátodo (eq. 2.20) e a equação de Nernst, quanto maior a concentração do H_2O_2 , maior será o potencial do cátodo. Mas, conforme o gráfico da figura 5.3, há uma queda no pico da potência específica a 6,0 M, sendo explicado pelo fenómeno do *crossover* do oxidante quando as soluções estão mais concentradas. A queda do pico da potência específica para a concentração de 6,0 M, em uma análise similar para o NaBH_4 (efeito do *crossover*) foi realizado por Haijun *et al.* [49].

A decomposição do H_2O_2 é mais evidente quando a sua concentração aumenta e é mais significativa a concentrações superiores [18]. O desempenho da pilha depende altamente da concentração do H_2O_2 [27].

Verifica-se um ganho de 92% na potência específica para as concentrações de 1,25 M até 5,0 M de H_2O_2 sendo 98 mW cm^{-2} o melhor resultado, com uma densidade de corrente de 196 mA cm^{-2} , a 0,50 V de tensão da pilha. A tabela 5.3 sumariza os resultados obtidos.

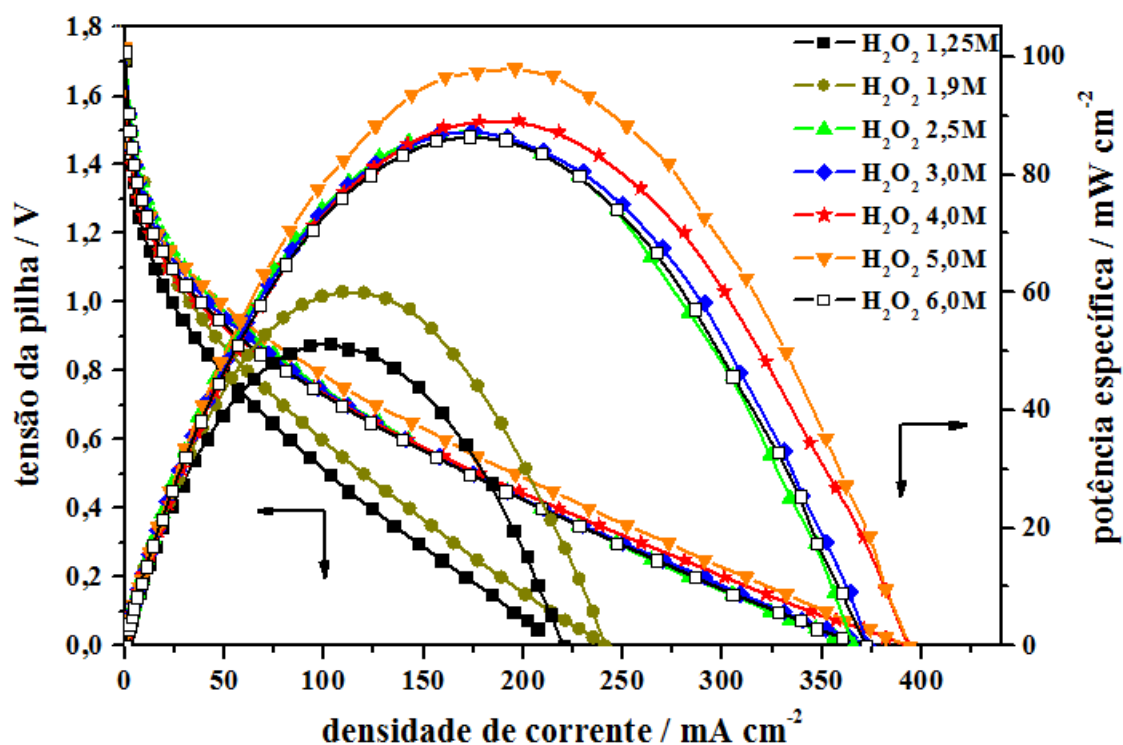


Figura 5.3 – Efeito da concentração do H_2O_2 na densidade de corrente e na potência específica da DBFC, a 25°C . Ensaios realizados em 1 M NaBH_4 ; 4 M NaOH ; $1,5\text{ M HCl}$.

Tabela 5.3 – Efeito da concentração do H_2O_2 no desempenho da pilha $\text{Pt} \mid \text{NaBH}_4, \text{NaOH} \parallel \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}_2 \mid \text{Pt}$ a 25°C .

	Concentração de H_2O_2 / M						
	1,25	1,9	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0
Tensão de circuito aberto (V)	1,71	1,71	1,73	1,73	1,73	1,74	1,73
Densidade de corrente de curto-circuito (mA cm^{-2})	220	241	366	373	393	394	372
Pico da potência específica (mW cm^{-2})	51	60	88	88	89	98	87
Tensão no pico da potência específica (V)	0,50	0,55	0,50	0,50	0,45	0,50	0,50
Densidade de corrente no pico da potência específica (mA cm^{-2})	103	109	175	175	198	196	173

De acordo com Santos e Sequeira [11], quando o pH da solução oxidante é baixo ($\text{pH} < 1$), duas reações podem ocorrer no lado do cátodo, a decomposição do H_2O_2 em O_2 ou a eletrorredução do H_2O_2 de forma direta, podendo nesse caso alcançar um potencial teórico no cátodo de até $1,77\text{ V vs. SHE}$.

Desse modo decidiu-se testar a influência da concentração do HCl no desempenho da pilha. Para os resultados obtidos na figura 5.4, há uma melhoria no desempenho da pilha à medida que, aumenta a concentração do HCl, sendo que para concentrações acima de 1,5 M, não ocorre aumento na potência específica da pilha. Verifica-se um aumento na tensão de pilha a partir da concentração de 0,7 M devido aos valores cada vez mais baixo do pH na solução. Portanto, pode ser concluído que o valor relativamente elevado da tensão de circuito aberto da pilha foi principalmente motivado pelo valor baixo do pH e da composição da solução catódica [11].

Os resultados deste trabalho mostraram que para o efeito da concentração do HCl obteve-se um valor de 88 mW cm^{-2} de potência específica, com uma densidade de corrente de 175 mA cm^{-2} , a $0,50 \text{ V}$ de tensão da pilha para uma concentração de 1,5 M. A tabela 5.4 resume os resultados obtidos.

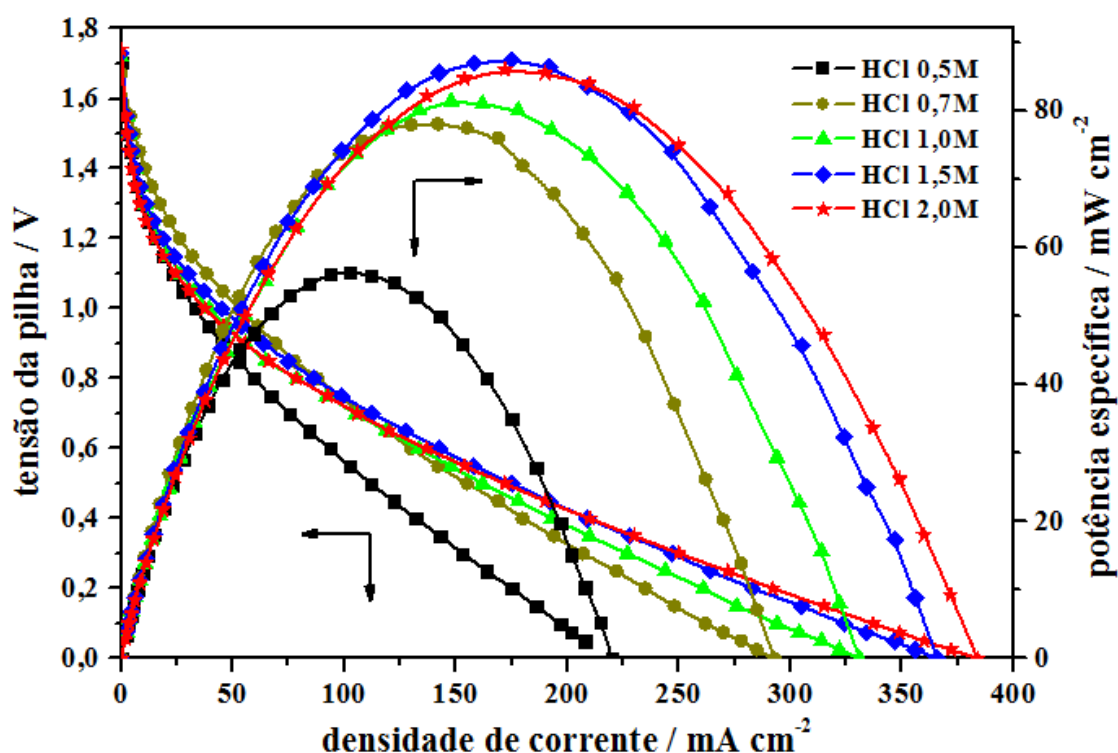


Figura 5.4 – Efeito da concentração do HCl na densidade de corrente e na potência específica da DBFC, a 25°C . Ensaio realizado em 1 M NaBH_4 ; 4 M NaOH ; $2,5 \text{ M H}_2\text{O}_2$.

Tabela 5.4 – Efeito da concentração do HCl no desempenho da pilha Pt | NaBH₄, NaOH || HCl, H₂O₂ | Pt a 25 °C.

	Concentração de HCl / M				
	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0
Tensão de circuito aberto (V)	1,71	1,67	1,72	1,73	1,74
Densidade de corrente de curto-circuito (mA cm ⁻²)	220	293	331	366	384
Pico da potência específica (mW cm ⁻²)	57	78	81	88	86
Tensão no pico da potência específica (V)	0,55	0,55	0,55	0,50	0,50
Densidade de corrente no pico da potência específica (mA cm ⁻²)	103	142	148	175	172

5.1.3 – Efeito da Temperatura de operação da pilha

A figura 5.5 mostra os resultados do efeito da variação da temperatura no desempenho da pilha, onde o pico da potência específica aumenta com o aumento da temperatura de operação. Resultados também observados por outros autores [17, 19, 49].

Com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição da energia de ativação da pilha, bem como, aumenta a condutibilidade da membrana e a transferência de massa nas soluções. Os valores das densidades de potência foram de 98 mW cm⁻², 102 mW cm⁻², 108, mW cm⁻², 118 mW cm⁻² e 145 mW cm⁻² para as temperaturas de 25°C, 35°C, 45°C, 55°C e 65°C respectivamente.

A partir da figura 5.5 e da tabela 5.5, os melhores resultados foram obtidos a 65 °C, com um valor de 145 mW cm⁻² de potência específica, 223 mA cm⁻² para a densidade de corrente, e a uma tensão da pilha de 0,65 V. No entanto, a esta temperatura mais elevada observou-se uma decomposição um pouco mais acelerada das soluções de NaBH₄ e H₂O₂, levando a libertação de H₂ no ânodo e de O₂ no cátodo, respectivamente. Desse modo, sugere-se que não se ultrapasse a temperatura de 55 °C.

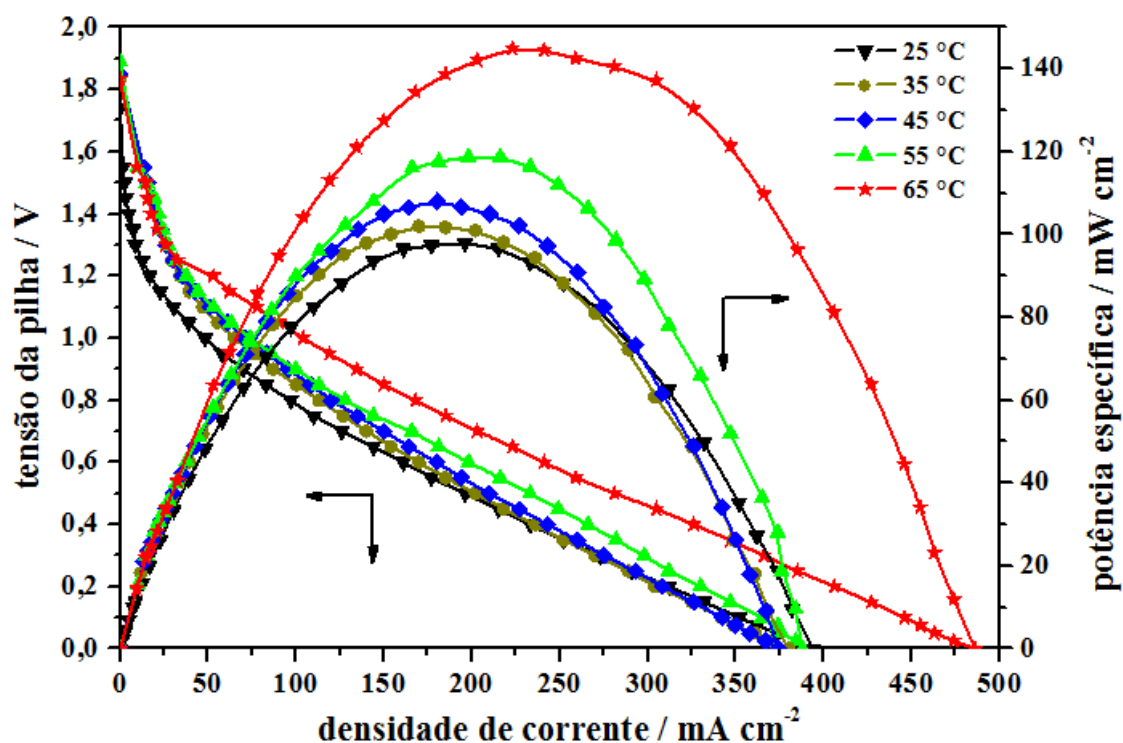


Figura 5.5 – Efeito da temperatura de operação na densidade de corrente e na potência específica da DBFC. Ensaio realizado em 1 M NaBH_4 ; 4 M NaOH ; 5 M H_2O_2 ; 1,5 M HCl .

Tabela 5.5 – Efeito da temperatura no desempenho da pilha $\text{Pt} | \text{NaBH}_4, \text{NaOH} || \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}_2 | \text{Pt}$.

	Temperatura / °C				
	25	35	45	55	65
Tensão de circuito aberto (V)	1,74	1,84	1,85	1,89	1,84
Densidade de corrente de curto-circuito (mA cm^{-2})	394	380	374	388	486
Pico da potência específica (mW cm^{-2})	98	102	108	118	145
Tensão no pico da potência específica (V)	0,50	0,60	0,60	0,60	0,65
Densidade de corrente no pico da potência específica (mA cm^{-2})	196	170	180	198	223

5.2 – 2ª Parte: DBFC com cátodo de Azul da Prússia

5.2.1 – Efeito da concentração do Peróxido de Hidrogénio

O desempenho da pilha usando o eletrodo revestido com filme de Azul da Prússia (PB) como cátodo é mostrado na figura 5.6, e verifica-se que o desempenho é melhorado com o aumento da concentração da solução de H_2O_2 . Foram utilizadas soluções de 1,25 M a 6,0 M, com um aumento de 32% na potência específica, observando-se o melhor resultado para o caso de 6,0 M de H_2O_2 , com um valor de 120 mW cm^{-2} , uma densidade de corrente de 171 mA cm^{-2} , a 0,70 V de tensão da pilha.

Em comparação com o eletrodo de platina, ocorre um ganho de 14% no pico da potência específica (a 5,0 M) quando se utiliza o eletrodo com o filme de Azul da Prússia. A tabela 5.6 resume os resultados obtidos. Nestes ensaios não se fez a determinação do valor da densidade de corrente de curto-circuito, porque para tão elevados valores de densidade de corrente, começa a haver alguma deterioração na qualidade de revestimento do Azul da Prússia.

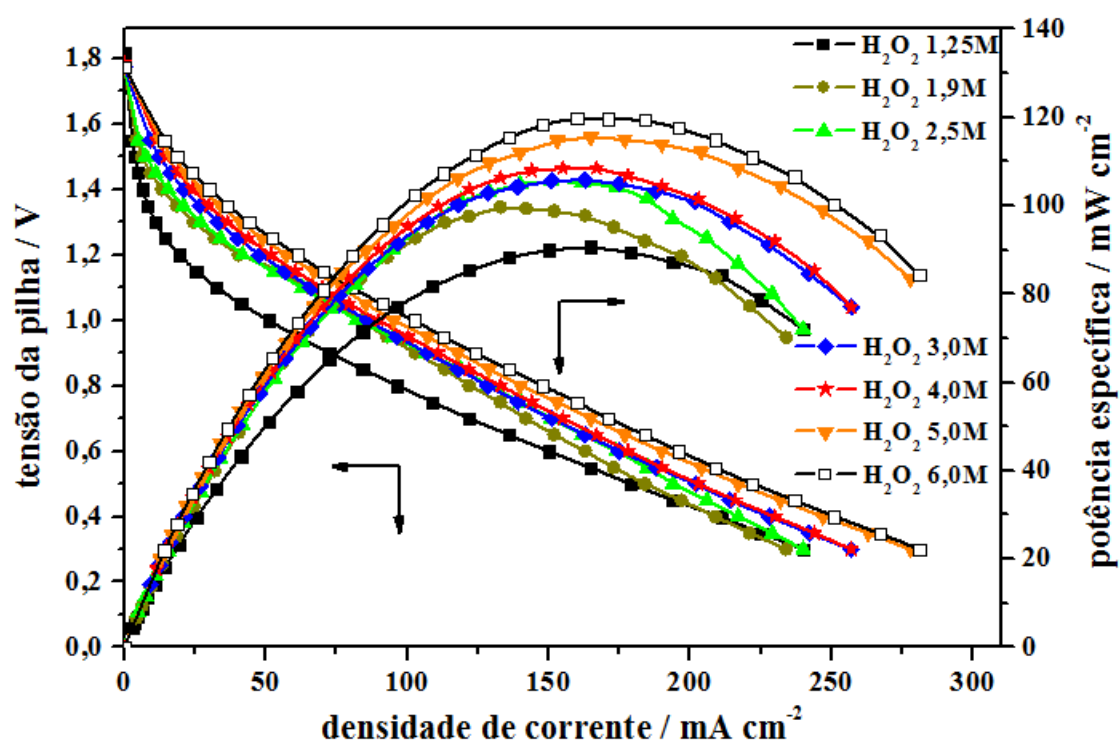


Figura 5.6 – Efeito da concentração do H_2O_2 na densidade de corrente e potência específica da DBFC, usando eletrodo cátodo revestido com filme de Azul da Prússia, a 25°C . Ensaios realizados em 1 M NaBH_4 ; 4 M NaOH ; 1,5 M HCl .

Tabela 5.6 – Efeito da concentração de H_2O_2 no desempenho da pilha $\text{Pt} \mid \text{NaBH}_4, \text{NaOH} \parallel \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}_2 \mid \text{PB}$ a 25 °C.

	Concentração de H_2O_2 / M						
	1,25	1,9	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0
Tensão de Circuito Aberto (V)	1,82	1,78	1,78	1,78	1,79	1,79	1,78
Pico da potência específica (mW cm^{-2})	91	100	106	106	109	116	120
Tensão no pico da potência específica (V)	0,55	0,75	0,70	0,65	0,65	0,70	0,70
Densidade de corrente no pico da potência específica (mA cm^{-2})	165	133	151	163	167	165	171

5.2.2 – Efeito da concentração do Ácido Clorídrico

Ao testar o efeito da concentração do HCl, verificou-se que usando o eletrodo com o filme de PB houve um aumento apreciável na potência específica da pilha, em comparação com os resultados do eletrodo de platina, de acordo com a figura 5.7.

Os melhores resultados foram alcançados para a concentração de 2,0 M de HCl, com 116 mW cm^{-2} para a potência específica, 194 mA cm^{-2} para a densidade de corrente, a 0,60 V de tensão da pilha. No entanto, a 2,0 M de HCl observou-se alguma instabilidade no sistema, sugerindo-se que a melhor concentração de HCl seja de 1,5 M. Para o caso que se testou 1,5 M de HCl, houve um aumento de pelo menos 20% no valor da potência específica da pilha ao utilizar-se o filme de PB depositado, em comparação com o uso do eletrodo de Pt.

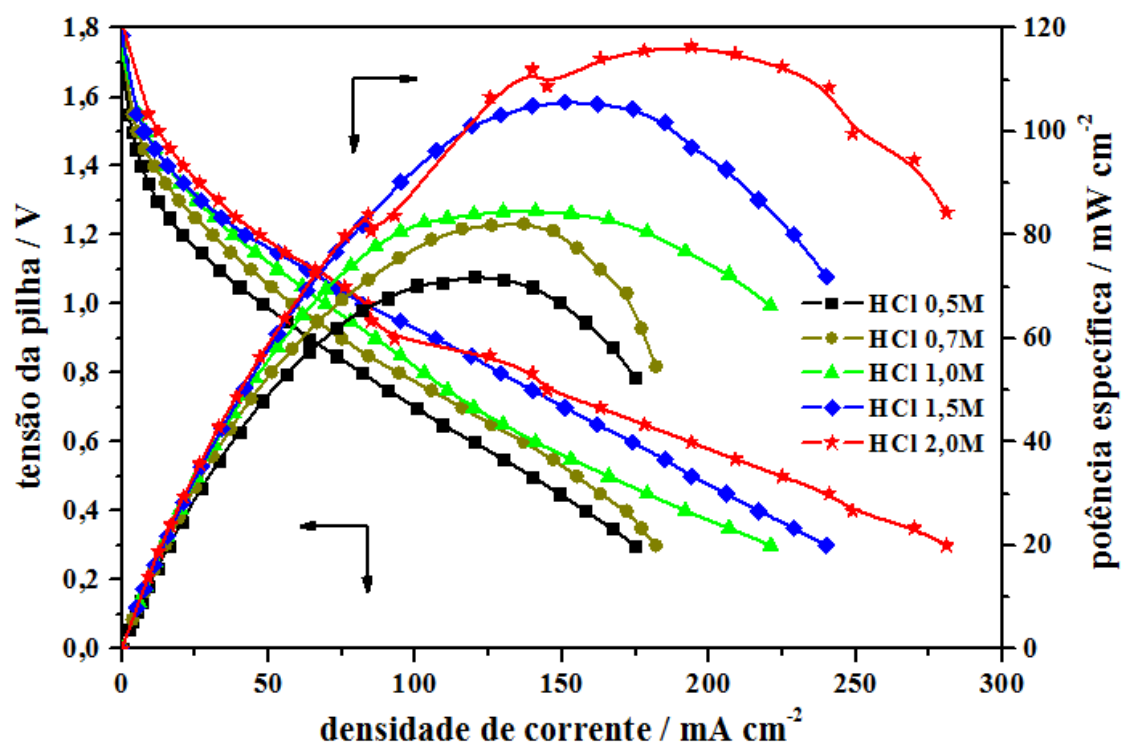


Figura 5.7 – Efeito da concentração do **HCl** na densidade de corrente e na potência específica da DBFC, usando elétrodo cátodo revestido com filme de Azul da Prússia, a 25°C. Ensaio realizado em 1 M NaBH_4 ; 4 M NaOH ; 2,5 M H_2O_2 .

Tabela 5.7 – Efeito da concentração de HCl no desempenho da pilha $\text{Pt} \mid \text{NaBH}_4, \text{NaOH} \parallel \text{HCl}, \text{H}_2\text{O}_2 \mid \text{PB}$ a 25 °C.

	Concentração de HCl / M				
	0,5	0,7	1,0	1,5	2,0
Tensão de circuito aberto (V)	1,70	1,75	1,73	1,78	1,82
Pico da potência específica (mW cm^{-2})	72	82	85	106	116
Tensão no pico da potência específica (V)	0,60	0,60	0,60	0,70	0,60
Densidade de corrente no pico da potência específica (mA cm^{-2})	120	137	141	151	194

5.2.3 – Efeito da Temperatura de operação na pilha

Para este efeito foram realizadas experiências nas mesmas condições que para o elétrodo de platina sem o filme de Azul da Prússia. Usando o elétrodo com o filme de PB houve um aumento de 42%,

para a temperatura de 65 °C, na potência específica da pilha em comparação com os resultados do eletrodo de platina, de acordo com a figura 5.8.

Os melhores resultados foram alcançados a 65 °C, com 206 mW cm⁻² para a potência específica, 257 mA cm⁻² para a densidade de corrente, a 0,80 V de tensão da pilha. No entanto, como se pode observar na figura 5.8, a curva a 65 °C revela alguma instabilidade do sistema, sugerindo-se que se opte por uma temperatura não superior a 55 °C.

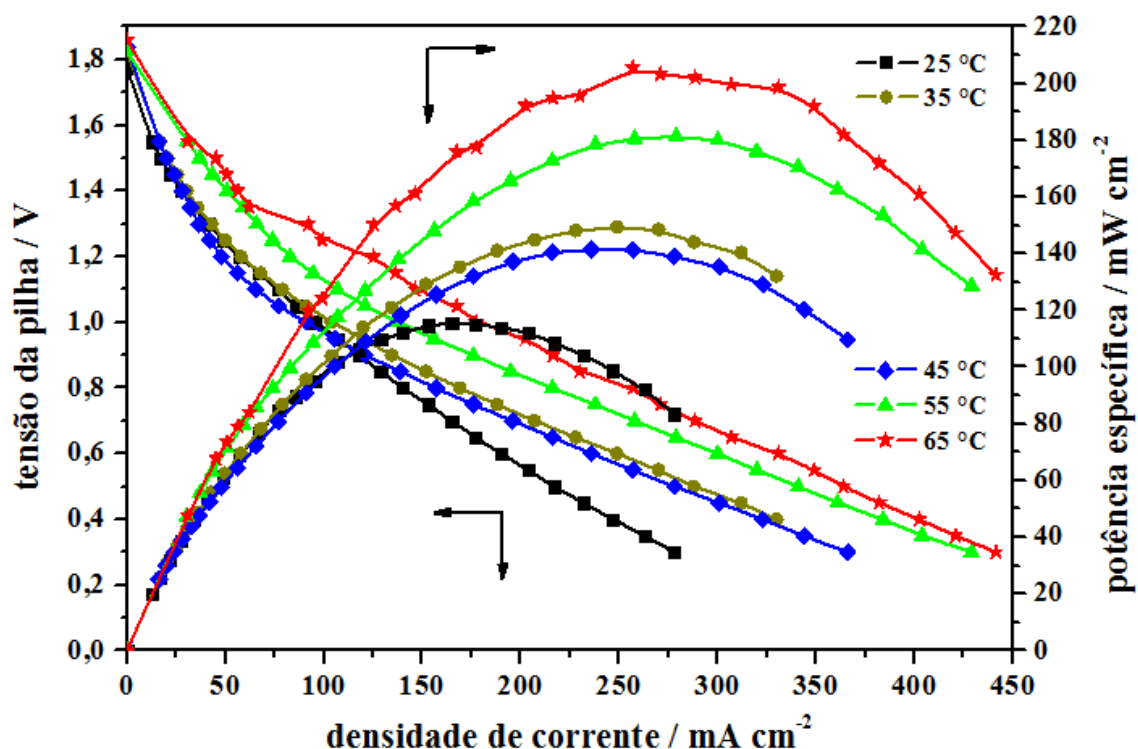


Figura 5.8 – Efeito da temperatura de operação na densidade de corrente e potência específica da DBFC, usando o eletrodo cátodo revestido com filme de Azul da Prússia. Ensaios realizados em 1 M NaBH₄; 4 M NaOH; 5 M H₂O₂; 1,5 M HCl.

Tabela 5.8 – Efeito da temperatura no desempenho da pilha Pt | NaBH₄, NaOH || HCl, H₂O₂ | PB.

	Temperatura / °C				
	25	35	45	55	65
Tensão de circuito aberto (V)	1,79	1,83	1,84	1,83	1,86
Pico da potência específica (mW cm ⁻²)	116	145	142	181	206
Tensão no pico da potência específica (V)	0,70	0,70	0,60	0,65	0,80
Densidade de corrente no pico da potência específica (mA cm ⁻²)	165	207	236	279	257

5.3 – Platina vs. Azul da Prússia

A figura 5.9 mostra uma comparação entre o desempenho do eletrodo de platina e o eletrodo com filme de Azul da Prússia. Para estes efeitos, as curvas são das experiências do efeito da temperatura a 45°C, onde se verificou um largo melhoramento no desempenho da pilha usando o eletrodo com o revestimento de PB. Houve um aumento no pico da potência específica de 108 para 142 mW cm⁻². Com estes dados, pode-se afirmar, para este caso em estudo, que o revestimento de PB melhorou em 31,5% a capacidade do eletrodo cátodo de reduzir o H₂O₂.

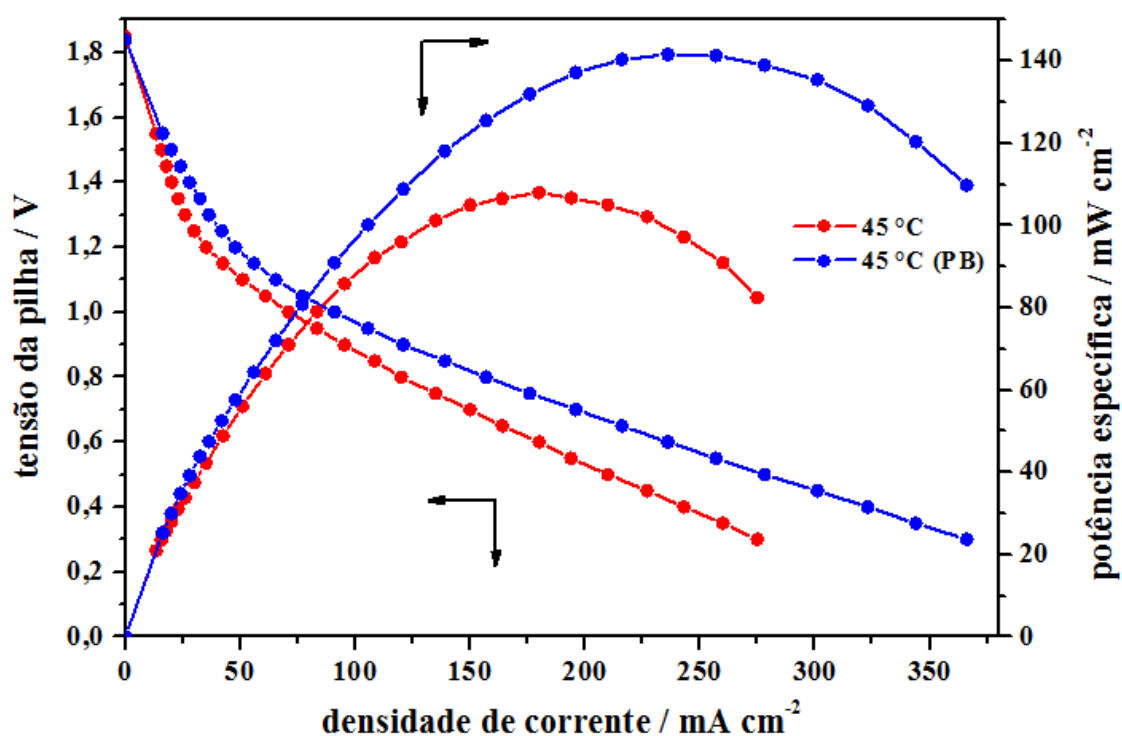


Figura 5.9 – Comparação entre o desempenho da pilha com o eletrodo de platina e com o filme de PB a 45°C. Ensaio realizado em 1 M NaBH₄; 4 M NaOH; 5 M H₂O₂; 1,5 M HCl.

A partir dos resultados mostrados na figura 5.9 e dos comportamentos diferenciados entre a platina e o filme de PB pode-se assegurar que o composto PB atua de forma mais eficiente na eletrorredução do H₂O₂, atingindo assim um valor de potência específica mais elevado. O PB também atua de forma inibidora na decomposição do H₂O₂, impedindo que ocorra uma perda do oxidante.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou como objetivo principal a montagem, caracterização e estudo dos principais parâmetros que influenciam o desempenho de uma pilha de combustível utilizando NaBH_4 como combustível em meio alcalino (NaOH), e H_2O_2 como oxidante em meio ácido (HCl). Em primeira instância foram utilizados elétrodos de Pt, tanto na oxidação do ião BH_4^- , como para a redução do H_2O_2 . Em seguida, testou-se o uso do composto Azul da Prússia como um filme depositado em Pt para a redução do peróxido de hidrogénio. Foram também estudados os efeitos da temperatura no desempenho da pilha.

As DBFC's ganharam importância no decorrer desta última década, principalmente para aplicações portáteis, tendo vindo a substituir pilhas que até então utilizavam metanol e etanol como combustíveis. O NaBH_4 apresenta certas vantagens por ser considerado um composto não-tóxico e não liberta gases poluentes, como registados pelo metanol e etanol. Apresenta vantagens também em relação ao H_2 , sendo de fácil armazenamento e utilização, uma vez que não é explosivo, e possui baixo custo. Outro fator importante na escolha do NaBH_4 é sua capacidade de transferir até $8e^-$, o que aumenta a força eletromotriz da pilha:

$$\text{DBFC (1,64 – 3,02 V)} > \text{PEFC (1,23 V)} > \text{DMFC (1,21 V)}$$

O uso do H_2O_2 como oxidante é vantajoso frente ao O_2 , principalmente pela variação do potencial do cátodo:

$$\text{H}_2\text{O}_2 \text{ (0,87 – 1,78 V)} > \text{O}_2 \text{ (0,40 – 1,23 V)}$$

A reação de oxidação do combustível é favorecida em solução de NaOH , e a redução do oxidante é favorecida em solução de HCl . Em concreto, em soluções com $\text{pH} > 12$, a oxidação do ião BH_4^- é favorecida, assim como em soluções com $\text{pH} < 1$, a eletrorredução do H_2O_2 é favorecida [11].

A concentração do ião BH_4^- influencia diretamente o potencial do ânodo da pilha, onde concentrações baixas não dão um potencial suficientemente negativo, e concentrações altas podem causar a hidrólise e o processo de *crossover* do combustível, sendo necessário encontrar uma concentração intermediária para melhores resultados. O comportamento do efeito da concentração do ião BH_4^- foi comparado com outros resultados da literatura, confirmando tal efeito no desempenho da pilha. Assim, a concentração de 1,0 M de NaBH_4 foi considerada com o melhor resultado.

Quando se aumenta a concentração do NaOH numa pilha DBFC é observado um aumento expressivo da potência específica, mas até um determinado valor. Os resultados deste trabalho mostraram que houve um aumento no valor da potência específica de 1,0 M até 8,0 M, no entanto este aumento foi considerável até os 4,0 M. Li *et al.* [34] observaram que com o aumento da concentração do NaOH ,

aumenta a viscosidade da solução de forma considerável, assim o fluxo dos iões Na^+ no eletrólito é afetado, podendo causar uma perda da eficiência da pilha pelas conhecidas perdas óhmicas. Assim, a pilha apresentou melhor desempenho para uma concentração de 4,0 M de NaOH.

Para o efeito da concentração do H_2O_2 , verificou-se que para concentrações altas do oxidante, ocorrem perdas por *crossover* e decomposição do H_2O_2 , sendo que o mesmo comportamento foi observado por Haijun *et al.*, [49]. Este efeito é observado pela queda da potência específica quando aumentamos a concentração de 5,0 para 6,0 M. De acordo com Santos e Sequeira [11], a eletrorredução do H_2O_2 é favorecida quando a solução apresenta pH baixo, o que pode ser observado na equação 2.19 e que foi observado nos resultados das experiências deste trabalho, onde para uma concentração de HCl de 1,5 M se obteve os melhores desempenhos.

Quanto ao efeito da temperatura, tal como observado na literatura [17, 19, 49], verificou-se um aumento do valor da potência específica com o aumento da temperatura. E a 55 °C obteve-se os melhores desempenhos para a pilha de combustível em estudo.

Assim como observado por Selvarani *et al.* [7], o uso do PB melhorou o desempenho da pilha para todos os casos analisados. Ao testar o efeito de H_2O_2 houve um aumento de 18% no valor da potência específica quando comparados os cátodos de Pt e Pt-PB, para uma concentração de 5,0 M de H_2O_2 . Ao testar o efeito do HCl, para o caso da concentração a 1,5 M de HCl, houve um aumento de 20% usando o filme de PB. O mesmo é observado para as experiências com a temperatura, observando-se um ganho de 42%.

Os melhores resultados relativos à caracterização da pilha DBFC em estudo encontram-se resumidos no quadro abaixo, para as concentrações de **1 M NaBH_4 ; 4 M NaOH; 5 M H_2O_2 ; 1,5 M HCl**, e com um aumento de **53%** no desempenho da pilha:

Resultados experimentais da pilha DBFC a 55°C

	Cátodo de Pt	Cátodo de PB
Tensão de circuito aberto (V)	1,89	1,83
Pico da potência específica (mW cm^{-2})	118	181
Tensão no pico da potência específica (V)	0,60	0,65
Densidade de corrente no pico da potência específica (mA cm^{-2})	198	279

6.1 – Sugestões para trabalhos futuros

Os resultados obtidos neste trabalho denotam um estudo sistemático experimental cuidado e mostram o potencial da pilha de $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ para aplicações em dispositivos portáteis. Deve-se pois, tomar estes resultados como um ponto de partida para outros estudos, ou até mesmo um aprimoramento deste. Seguem-se algumas sugestões para trabalhos futuros:

- ✓ Estudar o uso de novos materiais para os elétrodos, por exemplo, metais não-nobres, nanopartículas de carbono, filme de PB depositado em metais não-nobres, etc.;
- ✓ Fazer uma avaliação em modelagem matemática para prever os resultados dos valores da potência específica;
- ✓ Fazer uma avaliação mais detalhada sobre as resistências envolvidas no sistema da pilha, a influência do valor do pH na redução do H_2O_2 , análise das transferências de massa nas soluções da pilha, etc.;
- ✓ Estudo do NaBH_4 para a produção direta de hidrogénio;
- ✓ Uso de membranas mais baratas que o Nafion N117, com o objetivo principal de diminuir o custo na montagem deste tipo de pilhas;
- ✓ Montagem laboratorial de um “stack de pilhas”, com cerca de cinco ou seis pilhas acopladas entre si, para aumentar o valor da quantidade de energia elétrica produzida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Células de Combustível. http://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9lula_combust%C3%A9vel. Consultado em 17 de Agosto de 2011.
- [2] História energia solar. <http://web.ist.utl.pt/palmira/solar2.html>. Consultado em 17 de Agosto de 2011.
- [3] Política europeia da energia. http://europa.eu/legislation_summaries/energy/european_energy_policy/index_pt.htm. Consultado em 14 de Setembro de 2011.
- [4] Demirci U. B. (2007) Direct borohydride fuel cell: Main issues met by the membrane-electrodes-assembly and potential solutions, *Journal of Power Sources*, 172, pp. 676-687.
- [5] Ma J., Choudhury N. A., Sahai S. (2010) A comprehensive review of direct borohydride fuel cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, pp. 183-199.
- [6] Verma A., Basu S. (2007) Direct alkaline fuel cell for multiple liquid fuels: Anode electrode studies, *Journal of Power Sources*, 174, pp. 180-185.
- [7] Selvarani G., Prashant S. K., Sahu A. K., Sridhar P., Pitchumani S., Shukla A. K. (2008) A direct borohydride fuel cell employing Prussian Blue as mediated electron-transfer hydrogen peroxide reduction catalyst, *Journal of Power Sources*, 178, pp. 86-91.
- [8] Appleby A.J., Foulkes F.R., (1989) *Fuel Cell Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, NY.
- [9] EG&G Technical Services, Inc., (2004) *Fuel Cell Handbook*, Seventh Edition, Morgantown, West Virginia.
- [10] Larminie J., Dicks A., (2003) *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Ltd, Second Edition.
- [11] Santos D. M. F., Sequeira C. A. C. (2010) Zinc Anode for Direct Borohydride Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 157, pp. B13-B19.
- [12] Ponce de Leon C., Walsh F. C., Pletcher D., Browning D. J., Lakeman J. B. (2006) Direct borohydride fuel cells, *Journal of Power Sources*, 155, pp. 172-181.
- [13] Gardiner J. A., Collat J. W. (1965) Kinetics of stepwise hydrolysis of tetrahydroborate ion, *Journal of the American Chemical Society*, 87, pp. 1692-1700.
- [14] Liu B.H., Suda S. (2008) Hydrogen storage alloys as the anode materials of the direct borohydride fuel cell, *Journal of Alloys and Compounds*, 454, pp. 280-285.
- [15] Liu B. H., Li Z. P. (2009) Current status and progress of direct borohydride fuel cell technology development, *Journal of Power Sources*, 187, pp. 291-297.
- [16] Chatenet M., Micoud F., Roche I., Chainet E. (2006) Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte Part I. BH_4^- electro-oxidation on Au and Ag catalysts. *Electrochimica Acta*, 51, pp. 5459-5467.

- [17] Cao D., Gao Y., Wang G., Miao R., Liu Y. (2010) A direct $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ fuel cell using foam supported Au nanoparticles as electrodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, pp. 807-813.
- [18] Cao D., Chen D., Lan J., Wang G. (2009) An alkaline direct $\text{NaBH}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ fuel cell with high power density, *Journal of Power Sources*, 190, pp. 346-350.
- [19] Celik C., San F. G. B., Sarac H. I. (2008) Effects of operation conditions on direct borohydride fuel cell performance, *Journal of Power Sources*, 185, pp. 197-201.
- [20] Liu B. H., Yang J. Q., Li Z. P. (2009) Concentration ratio of $[\text{OH}^-]/[\text{BH}_4^-]$: A controlling factor for the fuel efficiency of borohydride electro-oxidation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, pp. 9436-9443.
- [21] Wang L, Ma C, Mao X. (2005) $\text{LaNi}_{4.78}\text{Mn}_{0.22}$ alloy modified with Si used as anodic materials in borohydride fuel cells, *Journal of Alloys and Compounds* 397, pp. 313–316.
- [22] Wang YG, Xia YY. (2006) A direct borohydride fuel cell using MnO_2 -catalyzed cathode and hydrogen storage alloy anode, *Electrochemistry Communications*, 8, pp. 1775–1778.
- [23] Gyenge E. (2004) Electrooxidation of borohydride on platinum and gold electrodes: implications for direct borohydride fuel cells, *Electrochimica Acta*, 49, pp. 965-978.
- [24] Amendola S. C., Onnerud P., Kelly M. T., Petillo P. J., Sharp-Goldman S. L., Binder M. (1999) A novel high power density borohydride-air cell, *Journal of Power Sources*, 84, pp. 130–133.
- [25] Martins J. I., Nunes M. C., Koch R., Martins L., Bazzaoui M. (2007) Electrochemical oxidation of borohydride on platinum electrodes: The influence of thiourea in direct fuel cells, *Electrochimica Acta*, 52, pp. 6443-6449.
- [26] Chatenet M, Micoud F, Roche I, Chainet E, Vondrák J. (2006) Kinetics of sodium borohydride direct oxidation and oxygen reduction in sodium hydroxide electrolyte Part II. O_2 reduction, *Electrochimica Acta*, 51, pp. 5452–5458.
- [27] Choudhury N. A., Raman R. K., Sampath S., Shukla A. K. (2005) An alkaline direct borohydride fuel cell with hydrogen peroxide as oxidant, *Journal of Power Sources*, 143, pp. 1-8.
- [28] Li Z. P., Liu B. H., Arai K., Suda S. (2003) A fuel cell development for using borohydrides as the fuel, *Journal of The Electrochemical Society*, 150, pp. A868–872.
- [29] Raman R. K., Choudhury N. A., Shukla A. K. (2004) A high output voltage direct borohydride fuel cell, *Electrochemical Solid-State Lett*, 7, pp. A488–491.
- [30] Li Z. P., Liu B. H., Arai K., Suda S. (2005) Development of the direct borohydride fuel cell, *Journal of Alloys and Compounds*, 404–406, pp. 648–652.
- [31] Suda S. (2006) Direct Borohydride Fuel Cell, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 1-4.
- [32] Liu B. H., Suda S. (2007) Influences of fuel crossover on cathode performance in a micro borohydride fuel cell, *Journal of Power Sources*, 164, pp. 100–104.
- [33] Liu B. H., Li Z. P., Arai K., Suda S. (2005) Performance improvement of a micro borohydride fuel cell operating at ambient conditions. *Electrochimica Acta*, 50, pp. 3719–3725.

- [34] Li Z. P., Liu B. H., Arai K., Asaba K., Suda S. (2004) Evaluation of alkaline borohydride solutions as the fuel for fuel cell, *Journal of Power Sources*, 126, pp. 28-33.
- [35] Cheng H., Scott K., Lovell K. (2006) Material aspects of the design and operation of direct borohydride fuel cells, *Fuel Cells*, 6, pp. 367-375.
- [36] Verma A., Basu S. (2005) Direct use of alcohols and sodium borohydride as fuel in an alkaline fuel cell, *Journal of Power Sources*, 145, pp. 282-285.
- [37] Feng R. X., Dong H., Wang Y. D., Ai X. P., Cao Y. L., Yang H. X. (2005) A simple and high efficient direct borohydride fuel cell with MnO_2 -catalyzed cathode, *Electrochemistry Communications*, 7, pp. 449-452.
- [38] Verma A., Jha A. K., Basu A. (2005) Manganese dioxide as a cathode catalyst for a direct alcohol or sodium borohydride fuel cell with a flowing alkaline electrolyte, *Journal of Power Sources*, 141, pp. 30-34.
- [39] Cheng H., Scott K. (2006) Investigation of non-platinum cathode catalysts for direct borohydride fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 596, pp. 117-123.
- [40] Ma J., Wang J., Liu Y. (2007) Iron phthalocyanine as a cathode catalyst for a direct borohydride fuel cell, *Journal of Power Sources*, 172, pp. 220-224.
- [41] Qin H. Y., Liu Z. X., Yin W. X., Zhu J. K., Li Z. P. (2008) A cobalt polypyrrole composite catalyzed cathode for the direct borohydride fuel cell, *Journal of Power Sources*, 185, pp. 909-912.
- [42] Raman R. K., Shukla A. K. (2005) Electro-reduction of hydrogen peroxide on iron tetramethoxy phenyl porphyrin and lead sulfate electrodes with application in direct borohydride fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, pp. 1157-1161.
- [43] Azul da Prússia. www.pt.wikipedia.org/wiki/Azul_da_prússia. Consultado em 14 de Setembro de 2011.
- [44] Azul da Prússia. [www.infopedia.pt/\\$azul-da-prussia](http://www.infopedia.pt/$azul-da-prussia). Consultado em 14 de Setembro de 2011.
- [45] Geng X., Zhang H., Ma Y., Zhong H. (2010) Borohydride electrochemical oxidation on carbon-supported Pt-modified Au nanoparticles, *Journal of Power Sources*, 195, pp. 1583-1588.
- [46] Liu B. H., Li Z. P., Suda S. (2008) A study on performance stability of the passive direct borohydride fuel cell, *Journal of Power Sources*, 185, pp. 1257-1261.
- [47] Cheng H., Scott K. (2006) Influence of operation conditions on direct borohydride fuel cell performance, *Journal of Power Sources*, 160, pp. 407-412.
- [48] Pinto A. M. F. R., Falcão D. S., Silva R. A., Rangel C. M. (2006) Hydrogen generation and storage from hydrolysis of sodium borohydride in batch reactors, *International Journal of Hydrogen Energy*, 31, pp. 1341-1347.
- [49] Haijun W., Cheng W., Zhixiang L., Zongqiang M. (2010) Influence of operation conditions on direct $\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ fuel cell performance, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, pp. 2648-2651.

- [50] Moon G. Y., Lee S. S., Lee K. Y., Kim S. H., Song K. H. (2008) Behavior of hydrogen evolution of aqueous sodium borohydride solutions, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 14, pp. 94-99.
- [51] Jamard R., Latour A., Salomon J., Capron P., Martinet-Beaumont A. (2008) Study of fuel efficiency in a direct borohydride fuel cell, *Journal of Power Sources*, 176, pp. 287-292.
- [52] Celik C., San F. G. B., Sarac H. I. (2010) Influences of sodium borohydride concentration on direct borohydride fuel cell performance, *Journal of Power Sources*, 195, pp. 2599-2603.
- [53] Zhang J., Li J., Yang F., Zhang B., Yang X. (2009) Preparation of Prussian blue@Pt nanoparticles/carbon nanotubes composite material for efficient determination of H_2O_2 , *Sensors and Actuators B: Chemical*, 143, pp. 373-380.
- [54] Nernst equation.
http://www.asdlib.org/onlineArticles/ecourseware/Gross_Potentiometry/The%20Nernst%20Equation.pdf. Consultado em 20 de Novembro de 2011.
- [55] Bagotsky V.S., (2006) *Fundamentals of Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., Second Edition, Hoboken, New Jersey.
- [56] Sapkota P., Kim H., (2009) Zinc-air fuel cell, a potential candidate for alternative energy, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15, pp. 445-450.
- [57] Escalona J. M. E., Sánchez D. Chacartegui R., Sánchez T., (2011) A step-by-step methodology to construct a model of performance of molten carbonate fuel cells with internal reforming, *International journal of Hydrogen Energy*, 36, pp. I5739-I5751.

